

Synthese und Halbleitereigenschaften
einiger Komplexe und der aus ihnen hergestellten
Polymeren

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Wöhrle

aus Berlin

1960

Synthese und Halbleitereigenschaften
einiger Komplexe und der aus ihnen hergestellten
Polymeren

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dieter Wöhrle

aus Berlin



1. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke

2. Gutachter: Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 12.7.1968

Tag der Promotion:

16. SEP 1968

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, gilt mein besonderer Dank, da er diese Arbeit anregte und sie stets mit großem Interesse förderte. Herr Prof. Manecke ermöglichte es, daß mir im Fritz-Haber-Institut ein Arbeitsplatz und die finanziellen Mittel zur Durchführung der Arbeit von der Max-Planck-Gesellschaft zur Verfügung gestellt wurden. Hierfür möchte ich der Max-Planck-Gesellschaft danken.



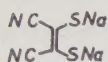
Digitized by the Internet Archive
in 2026

I n h a l t

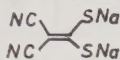
	Seite
1. Einleitung	7
2. Aufgabenstellung	10
3. Organische Halbleiter	12
3.1. Übersicht	12
3.2. Meßmethoden	13
3.2.1. Elektrische Leitfähigkeit	14
3.2.2. Thermospannung	17
4. Die Monomeren	18
Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze	
Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze	
4.1. Darstellung der Komplexe	19
4.2. Eigenschaften und IR-Spektren der Komplexe	23
4.3. Meßergebnisse	27
4.3.1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	27
4.3.2. Kompensationseffekt	37
4.3.3. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit	39
4.3.4. Stromspannungsabhängigkeit	39
4.3.5. Thermospannung	40
5. Die Polymeren	43
5.1. Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur	43
5.1.1. Darstellung der Polymeren	43
5.1.2. Struktur und Eigenschaften der Polymeren	46
5.1.3. Meßergebnisse	48
5.2. Polymere mit triazinartiger Struktur	55
5.2.1. Darstellung und Eigenschaften der Polymeren	55
5.2.2. Elektrische Eigenschaften	57
5.3. Polymere mit hemiporphyrizinartiger Struktur	59
5.3.1. Darstellung der Polymeren	60
5.3.2. Struktur und Eigenschaften der Polymeren	62
5.3.3. Meßergebnisse	66
5.3.3.1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit	66
5.3.3.2. Kompensationseffekt	73
5.3.3.3. Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit	76

	Seite
5.3.3.4. Stromspannungsabhängigkeit	76
5.3.3.5. Thermospannung	76
5.4. Phthalocyaninbildung an einer Polymerenkette	79
5.4.1. Darstellung und Eigenschaften	79
5.4.2. Elektrische Eigenschaften	80
6. Experimenteller Teil	81
7. Zusammenfassung	100
8. Literaturverzeichnis	106

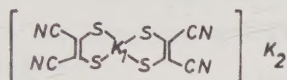
Zahlen- und Buchstabensymbole der wichtigsten Verbindungen



1

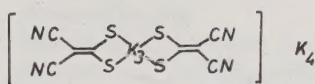


2



C

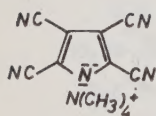
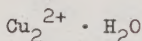
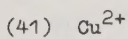
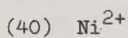
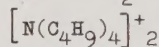
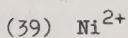
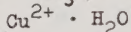
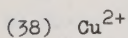
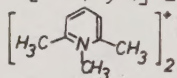
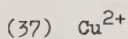
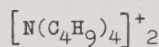
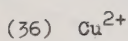
- | K_1 | K_2 | K_1 | K_2 |
|----------------------------------|---|---|--|
| (3) Cu^{2+} | $\left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (19) Cu^{2+} | $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{Py} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ |
| (4) Cu^{2+} | $\left[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (20) Cu^{2+} | $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{Py} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ |
| (5) Cu^{2+} | $\left[\text{H}_3\text{C} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 \right]^+ \cdot 2$ | (21) Cu^{2+} | $\text{Ni}^{2+} \cdot 2 \text{ DMF}$ |
| (6) Cu^{2+} | $\left[\text{H}_3\text{C} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 \right]^+ \cdot 2$ | (22) Cu^{2+} | $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| (7) $\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ | $\left[\text{H}_3\text{C} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 \right]^+ \cdot 2$ | (23) Cu^{2+} | $\text{Ni}^{2+} \cdot \left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot \frac{1}{4}$ |
| (8) Cu^{2+} | $\text{H}_2^+ \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | (24) Ni^{2+} | $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| (9) Ni^{2+} | $\left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (25) Ni^{2+} | $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{Py} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ |
| (10) Co^{2+} | $\left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (26) Cu^{2+} | $\text{Co}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| (11) Fe^{2+} | $\left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (27) Co^{2+} | $\text{Cu}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| (12) Fe^{3+} | $\left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (28) Co^{2+} | $\text{Co}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |
| (13) Fe^{3+} | $\text{H}^+ \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ | (29) $\left[\text{Cu}_1 \text{Co}_1 \right]^+ \cdot 2$ | Cu^{2+} |
| (14) Fe^{3+} | $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ | (30) Cu^{2+} | $\text{Cu}_1^{2+} \text{Co}_1^{2+}$ |
| (15) Sn^{4+} | $\cdot \text{H}_2\text{O}$ | (31) Co^{2+} | $\text{Cu}_1^{2+} \text{Co}_1^{2+}$ |
| (16) Cu^{2+} | $\text{Ag}^+ \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | (32) $\left[\text{Cu}_1 \text{Co}_1 \right]^+ \cdot 2$ | Co^{2+} |
| (17) Cu^{2+} | $\text{Ag}^+ \cdot \left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+ \cdot 2$ | (33) Fe^{2+} | $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| (18) Cu^{2+} | $\text{Cu}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ | (34) | $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{S}_6\text{Ag}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| | | (35) | $\text{C}_{12}\text{N}_6\text{S}_6\text{Ag}_4\text{Cu} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ |



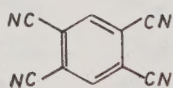
D

K_3

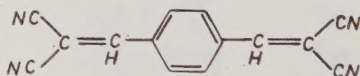
K_4



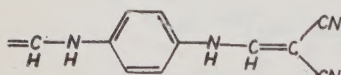
42



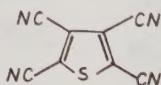
43



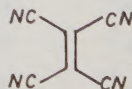
44



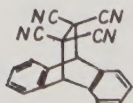
45



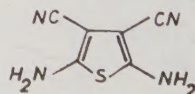
46



47



48



49

- F Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur
- G Polymere mit triazinartiger Struktur
- H Struktur des monomeren Hemiporphyrzins
- I Polymere mit hemiporphyrzartiger Struktur
- K Polymere mit hemiporphyrzartiger Struktur
(offenkettig)
- L Polymeres 2,3-Diamino-3,4-dicyanthiophen

50, 51, 52 *Phthalocyaninbildung an einer Polymerenkette*

Seite 79

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
Tab. 1: Leitfähigkeitswerte der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C) (Organische Kationen und Wasserstoffionen als K_2)	29
Tab. 2: Leitfähigkeitswerte der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C) (Metallkationen als K_2)	30
Tab. 3: Leitfähigkeitswerte des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) unter verschiedenen Gasen	32
Tab. 4: Leitfähigkeitswerte der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze mit wechselndem Gehalt an Cu^{2+} und Co^{2+}	33
Tab. 5: Leitfähigkeitswerte der Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze (D)	35
Tab. 6: Leitfähigkeiten einiger Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur	50
Tab. 7: Leitfähigkeitswerte des Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur aus 18 und Kupferacetylacetonat unter verschiedenen Gasen	52
Tab. 8: Leitfähigkeiten der Polymeren mit triazinartiger Struktur	58
Tab. 9: Leitfähigkeitswerte des Polymeren mit triazinartiger Struktur aus 18 unter verschiedenen Gasen	58
Tab. 10: Leitfähigkeiten einiger Modellsubstanzen und Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur	70
Tab. 11: Leitfähigkeiten einiger Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur aus verschiedenen Komplexen C	68
Tab. 12: Leitfähigkeiten des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) und seiner Polymeren unter verschiedenen Gasen	74

	Seite
Tab. 13: Werte für α und β (Kompensationseffekt)	75
Tab. 14: Analysenergebnisse der Bis(1,2-dicyanäthylen-	87
und Tab. 15: 1,2-dithiolo)metall-Salze C	
Tab. 16: Analysenergebnisse der Bis(2,2-dicyanäthylen-	90
1,1-dithiolo)metall-Salze D	
Tab. 17: Analysenergebnisse der Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur	93
Tab. 18: Analysenergebnisse der Polymeren mit triazinartiger Struktur	94
Tab. 19: Analysenergebnisse der Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur	98

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
Abb. 1: Meßanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit unter Luft	15
Abb. 2: Meßanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit unter verschiedenen Gasen	15
Abb. 3: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einiger Komplexe C	28
Abb. 4: Leitfähigkeiten der Gemische aus den Substanzen 18 und 38	36
Abb. 5: Aktivierungsenergien der Gemische aus den Substanzen 18 und 38	36
Abb. 6: Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie bei den Komplexen C	38
Abb. 7: Feldstärkenabhängigkeit des Stromes für verschiedene Komplexe C und D	41
Abb. 8: Feldstärkenabhängigkeit des Stromes für 18 bei verschiedenen Temperaturen und Drucken	42
Abb. 9: Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie bei den phthalocyaninartigen Polymeren	54
Abb. 10: Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie bei den hemiporphyrizinartigen Polymeren	74
Abb. 11: Feldstärkenabhängigkeit des Stromes für verschiedene Verbindungen	77

1. Einleitung

Untersuchungen über die elektrischen Eigenschaften von organischen Verbindungen haben in den letzten Jahren großes Interesse erweckt. Die ersten Arbeiten lagen schon um 1900 von POCCHETINO¹⁾ und KÖNIGSBERGER²⁾ über die Photoleitfähigkeit und Dunkelleitfähigkeit von Anthracen vor. Erst 1941 weckte SZENT-GYÖRGYI³⁾ weiteres Interesse. Er wies auf das Verständnis biologischer Vorgänge hin, das uns z.B. durch die Beobachtung der Leitfähigkeit verschiedener Proteinstrukturen erwachsen würde. Mit den entscheidenden Arbeiten von VARTANYAN^{4),5),6)}, METTE⁷⁾ und ELEY^{8),9),10)} begann eine rege Aktivität mit Arbeiten über organische Halbleiter. Die Wissenschaftler untersuchten besonders die Phthalocyanine auf ihre elektrischen Eigenschaften.

In den letzten Jahren sind neben verschiedenen Veröffentlichungen über die elektrischen Eigenschaften organischer Verbindungen auch zusammenfassende Darstellungen erschienen. Auf einige dieser Zusammenfassungen soll hingewiesen werden¹¹⁻¹⁶⁾.

Die organischen Polymeren sind allgemein gemäß ihren elektrischen Eigenschaften den Isolatoren zuzuordnen. Die sehr kleinen stationären Gleichstromleitfähigkeiten und ein Teil der dielektrischen Verluste bei Impedanzmessungen sind bei diesen Stoffen auf Fremdionen zurückzuführen^{11),12),17),18)}. Eine elektrische Leitfähigkeit ist bei den organischen Substanzen zunächst nicht zu erwarten, da die Elektronen (σ -Elektronen) fest an ihre Bahnen gebunden sind. Die Atome stehen nur in schwacher Wechselwirkung miteinander. Bei anorganischen Verbindungen erstrecken sich die Valenzbindungen in drei Richtungen, während die Wechselwirkungen in organischen Kristallen hauptsächlich durch van der Waal'sche Kräfte bewirkt werden. Erst Verbindungen mit konjugierten Mehrfachbindungen enthalten leicht anregbare π -Elektronen und damit die Möglichkeit eines intramolekularen Elektronenüberganges durch Überlappung der π -Elektronenwolken. Charge-transfer-Komplexbildung zwischen einem Donator und einem Akzeptor ergibt bei niedermolekularen Verbindungen und auch bei Polymeren die Möglichkeit eines elektronischen Ladungstransportes.

Die zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre haben gezeigt, daß man organische Halbleiter durch bestimmte Eigenschaften charakterisieren kann:

1. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ liegt zwischen 10^3 und $10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die thermische Aktivierungsenergie ΔE zwischen 0,01 und 1,5 eV.
2. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich unabhängig von einer Gleichstrom- oder Wechselstrommessung durch die Beziehung $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\frac{\Delta E}{2kT})$ wiedergeben. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu. Bei Metallen hingegen nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur ab, und bei Isolatoren ändert sich im mittleren Temperaturbereich die Leitfähigkeit stark.
3. Bei hohen Feldstärken wird eine überproportionale Zunahme des Stromes mit der Spannung beobachtet.
4. Organische Halbleiter zeichnen sich nach bisherigen Messungen im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern durch eine niedrige Beweglichkeit und eine große Zahl der Ladungsträger aus.
5. Die elektrische Leitfähigkeit organischer Substanzen wird nicht so stark durch Fremdstoffe beeinflusst wie bei anorganischen Substanzen.

Bei der Untersuchung der elektrischen Eigenschaften organischer Festkörper stößt man bei zu schlechten elektrischen Leitfähigkeiten auf Schwierigkeiten, die in der mangelnden Stabilität des zu messenden Effektes und in der Ausbildung von Sperrschichten zum Kontaktmaterial zu suchen sind. Ein Teil der Schwierigkeiten läßt sich durch Wahl der zu untersuchenden Substanzen vermeiden. Hier liegt ein Grund, weshalb bevorzugt einige Substanzen wie Anthracen und Phthalocyanine^{19),20)} untersucht wurden. Die Synthese organischer Halbleiter mit guten Dunkel-leitfähigkeiten wie z.B. Polyphthalocyanine, pyrolisiertes Polyacrylnitril, Perylen-Jod-Komplexe und Tetracyanchinodimethan-Komplexe¹¹⁻¹⁶⁾ erweckt interessante Aussichten für die Zukunft. Berechnungen über die Supraleitfähigkeit organischer Makromoleküle versprechen eine große Rolle organischer Halbleiter zu

späteren Zeiten in der Technik ²¹⁾. Da die organischen Halbleiter unempfindlicher gegen Fremdstoffe, gegen Wasserdampf und korrosionsbeständiger als anorganische Halbleiter sind, könnten sie neben den anorganischen Halbleitern in der Zukunft ihren Platz z.B. als temperaturunabhängige Widerstände, Thermistoren, spannungsabhängige Widerstände, Gleichrichter, Photodioden, Photoelemente und Thermolemente finden ¹⁵⁾.

2. Aufgabenstellung

In der Diplomarbeit wurden die Synthese und die Halbleitereigenschaften von polymeren Phthalocyaninen behandelt. Diese Polymeren, hergestellt aus Tetracyanverbindungen wie Tetracyanthiophen oder Tetracyanfuran und Metallacetylacetonaten, zeichneten sich durch gute elektrische Eigenschaften aus. Daher sollte in dieser Arbeit die Synthese anderer Tetracyanverbindungen, die Umsetzung dieser Nitrile zu Polymeren und die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften aller dieser Verbindungen durchgeführt werden.

Zuerst sollten andere Tetracyanverbindungen als Ausgangssubstanzen für die Polymeren hergestellt werden. In den Tetracyanverbindungen müssen zwei der vier Nitrilgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen, um eine Umsetzung zu Polymeren bestimmter Struktur wie z.B. eine Phthalocyaninbildung zu erreichen. Zum Beginn dieser Arbeit erschien dafür außer den schon vorher verwendeten Tetracyanverbindungen wie Tetracyanbenzol, Tetracyanthiophen, Tetracyanfuran und Tetracyanäthylen, die alle schlechte elektrische Eigenschaften haben, keine anderen leicht zugänglichen Tetracyanverbindungen geeignet. Daher wurde die Synthese von bisher nicht bekannten Tetracyanverbindungen mit guten elektrischen Eigenschaften in Angriff genommen. Für die Untersuchungen bot sich die Synthese von Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salzen an. Durch Variation der Kationen der Komplexe sollte die Leitfähigkeit dieser Verbindungen beeinflusst werden. Außerdem bot sich im Laufe der Arbeit die Synthese von isomeren Komplexen, den Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salzen, an.

In Anlehnung an die Diplomarbeit erschien die Reaktion der Tetracyanverbindungen mit Schwermetallsalzen zu Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur günstig. Auf der Suche nach weiteren Wegen, Tetracyanverbindungen zu Polymeren mit anderer Struktur umzusetzen, ergab sich die Möglichkeit, zu Polymeren mit triazinartiger und hemiporphyrzainartiger Struktur zu gelangen.

Bisher wurden "polymere" Phthalocyanine durch Reaktion von Tetracyanverbindungen mit Schwermetallsalzen hergestellt. In

dieser Arbeit wurde nach einer Möglichkeit gesucht, Polymere zu synthetisieren, die Phthalocyyaningruppen in einem anderen Grundgerüst enthalten. Es sollte ein Polymeres mit zwei Nitrilgruppen in o-Stellung pro Polymereneinheit dargestellt werden, um dann anschließend durch Reaktion mit o-Phthalodinitril und Schwermetallsalzen zu einer makromolekularen Verbindung mit Phthalocyyaninringsystemen an einer Polymerenkette zu gelangen. Ein für die Reaktion geeignetes Polymeres sollte aus Terephthalylchlorid und 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen dargestellt werden.

Im kommenden Abschnitt wird kurz eine Einteilung der organischen Halbleiter gegeben, um die Einordnung der in dieser Arbeit dargestellten Verbindungen zu verdeutlichen. Außerdem wird in diesem Abschnitt auf die hier verwendeten Meßmethoden eingegangen. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich dann mit der Synthese und den Halbleitereigenschaften der Monomeren und der aus ihnen hergestellten Polymeren.

3. Organische Halbleiter

3.1. Übersicht¹¹⁻¹⁶⁾

Niedermolekulare Verbindungen: Diese Verbindungen sind im allgemeinen hochohmig, da vielfach nur van der Waal'sche Kräfte den Zusammenhalt des Kristallgefüges geben. Kondensierte Aromaten wie Naphthalin oder Anthracen wurden auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit liegt je nach der Anzahl der kondensierten Ringsysteme zwischen 10^{-11} und $10^{-16} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ mit thermischen Aktivierungsenergien von 0,6 bis 1,5 eV. Bei kondensierten Aromaten mit Chinonstruktur wie Violanthron wurden Leitfähigkeiten zwischen 10^{-8} und $10^{-19} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ gemessen. Bei den monomeren Phthalocyaninen, die hier als Beispiel für die organischen Farbstoffe angeführt werden sollen, werden Leitfähigkeiten je nach Kristallform und dem Metall im Zentralsystem zwischen 10^{-8} und $10^{-15} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ mit ΔE von 0,8 bis 1,5 eV beobachtet. Organische Radikale wie das Goldschmidtsche Radikal zeigen Leitfähigkeiten von $\approx 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Donator-Akzeptor-Komplexe: Diese Komplexe zeichnen sich teilweise durch gute elektrische Eigenschaften aus, da eine bessere Elektronenübertragung von Molekül zu Molekül im Kristall möglich ist. Einige Beispiele sollen angegeben werden. Perylen-Jod-Komplexe weisen Leitfähigkeiten bis zu $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ auf. Bei Komplexen aus aromatischen Diaminen mit Chinonen werden Leitfähigkeiten von 10^{-4} bis $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei $\Delta E \approx 0,3 \text{ eV}$ beobachtet. Erwähnt werden sollen noch die Donator-Akzeptor-Komplexe und Anionradikalsalze des Tetracyanchinodimethans mit Leitfähigkeiten zwischen 100 und $10^{-12} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

In den letzten Jahren wurde die wichtige Rolle von Elektronenwechselwirkungen bei biologischen Prozessen wie der Photosynthese erkannt. In Proteinen werden die elektrischen Eigenschaften auf eine Elektronenbeweglichkeit über $\text{>C=O} \cdots \text{HN} <$ Brückensysteme zurückgeführt. Erwähnt werden soll noch, daß die Porphyrine wie Hämoglobin mit den Phthalocyaninen strukturell verwandt sind und daher auch ähnliche elektrische Eigenschaften zeigen.

Polymere: In Polymeren wird die Leitfähigkeit durch die Struktur des Moleküls und den Ordnungsgrad des Materials bestimmt. Bei den Polyenen, Polyinen und Polyaromaten werden je nach Polymerisations- und Vernetzungsgrad Leitfähigkeiten zwischen 10^{-1} und $10^{-16} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Polyheterocyclen enthalten heterocyclische Bausteine. Leitfähigkeiten von $\leq 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ werden erreicht. Eine große Gruppe von halbleitenden Polymeren enthalten Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff in der Kette. Leitfähigkeiten von $\leq 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ können gemessen werden. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit Donator-Akzeptor-Komplexen an Polymeren, wobei Leitfähigkeiten von $\leq 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei den plastischen Poly-(1-methyl-2-vinyl-pyridinium)-tetracyanchinodimethan-Anionradikalkomplexen auftreten. Koordinationspolymere und Polychelate haben z.T. gute elektrische Eigenschaften. So wurden bei polymeren Phthalocyaninen Leitfähigkeiten von $\leq 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Pyropolymere werden durch Pyrolyse von anderen meist nicht konjugierten Polymeren erhalten. Hier ist das pyrolisierte Polyacrylnitril mit Leitfähigkeiten von $\leq 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bekannt geworden.

Die hier neu dargestellten monomeren Substanzen sind salzartige Verbindungen. Sie sind intensiv dunkelrot bis schwarz gefärbt. Dargestellt wurden ausgehend von diesen Monomeren Polymere mit heterocyclischen Bausteinen in der Kette (Polymere mit triazinartiger Struktur), Polychelate (Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur) und Polymere mit hemiporphyrizinartiger Struktur.

3.2. Meßmethoden

Die wichtigsten Erkenntnisse über die Prozesse, die der Leitfähigkeit zugrunde liegen, folgen aus der Messung ihrer Temperatur- und Druckabhängigkeit. Diese werden unter Luft, im Vakuum oder in anderen Gasatmosphären durchgeführt. Gelegentlich findet man auch Angaben über die Messung der Stromspannungscharakteristik, der Thermospannung, des Hall-Effektes, der Photoleitfähigkeit, der Konzentration der ungepaarten Spins und der katalytischen Eigenschaften. Die hier dargestellten Monomeren und Polymeren wurden auf die Temperatur- und Druckabhängigkeit der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit, die

Stromspannungsscharakteristik und die Thermospannung untersucht. Daher soll im folgenden kurz auf die Meßmethoden eingegangen werden.

3.2.1. Elektrische Leitfähigkeit

An Filmen, die durch Sublimation oder Eindampfen von Lösungen entstanden sind, lassen sich in einer Sandwich- oder Surface-Zelle die Leitfähigkeiten messen^{22),23)}. Die meisten organischen Halbleiter liegen aber als mikrokristalline unschmelzbare Pulver vor. Die Substanzen werden daher zu Tabletten gepreßt und dann vermessen. Auf Meßzellen von POHL²⁴⁾, UBBELOHDE²⁵⁾ und FLAMME²⁶⁾ soll hingewiesen werden.

Die Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit wurde an der Luft an zusammengepreßten Tabletten von 15 mm oder 7,5 mm Durchmesser und 0,2 bis 1,0 mm Schichtdicke durchgeführt⁵⁰⁾. Als Elektroden dienten mit Diamantpaste auf 3μ polierte Edelstahlplatten aus Remanit 1540 der DEW. Während der Messung wurden die Tabletten und die Elektroden, wie Abb. 1 schematisch zeigt, in einer hydraulischen Presse mit einem Druck von 1500 kg/cm^2 zusammengepreßt. Ein Teflonschutzring, der wiederum durch einen Stahlring gesichert war, verhinderte ein Auseinanderdrücken der Tablette. Die Isolierung der Elektroden gegen die Presse erfolgte durch Glimmerplatten. Durch einen elektrischen Mantelofen konnte das Meßobjekt erwärmt werden. Der Heizofen wurde während der Messung kurzgeschaltet. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines geeichten Thermoelementes. Als Spannungsquelle für die Gleichstrommessungen diente ein Gleichstromstabilisator. Ein Transistor-Gleichstromvielfachmesser erlaubte die Messung der Spannung des Spannungsgebers und des fließenden Stromes im Bereich von 6 bis $1,5 \times 10^{-6} \text{ A}$ Vollausschlag. Liegen die zu messenden Ströme im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-12} A , so wurde ein mit dieser Genauigkeit arbeitendes Amperemeter mit einer Hilfsspannung von 85 V benutzt.

Die Leitfähigkeit wurde so bestimmt, daß die gut getrockneten Substanzen zunächst mit 3000 kp/cm^2 zusammengepreßt und auf 120°C erwärmt wurden. Dann wurde beim Abkühlen bei verschiedenen Temperaturen der durch das Meßobjekt fließende Strom gemessen. Die Druckabhängigkeit wurde anschließend bei Zimmertemperatur bestimmt.

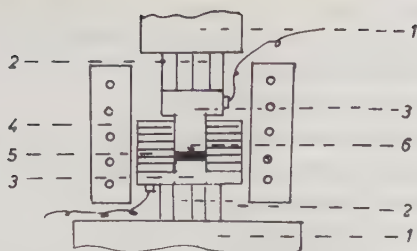


Abb. 1. Messanordnung für die Bestimmung der Leitfähigkeit

- 1. Hydraulische Presse; 2. Glimmerplatten;
- 3. Stahlelektroden; 4. Mantelofen; 5. Teflonring;
- 6. Probe

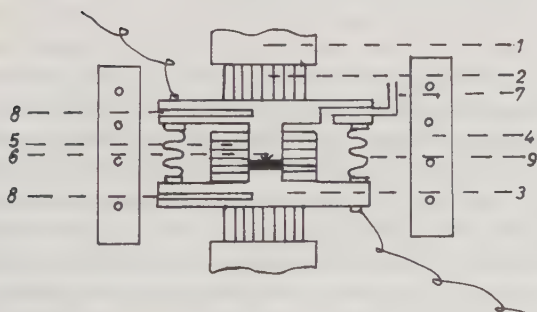


Abb. 2. Messanordnung zur Bestimmung der Leitfähigkeit unter verschiedenen Gasen

- 1. Hydraulische Presse; 2. Glimmerplatten;
- 3. Stahlelektroden; 4. Mantelofen; 5. Teflonring;
- 6. Probe; 7. Durchbohrung der Stahlteile;
- 8. Bohrung für Temperaturfühler; 9. Teflonbalg

Die Stromspannungscharakteristik haben wir auch bei Zimmertemperatur aufgenommen. Mehrfaches Messen einiger Substanzen führte zu reproduzierbaren Werten. Der elektrische Teil der Meßanordnung wurde durch Eichwiderstände und die Meßzelle mit einer Eichsubstanz (Kupfersulfat) überprüft.

Um den Einfluß einer umgebenden Gasatmosphäre auf die Leitfähigkeit zu prüfen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einiger Substanzen auch unter Stickstoff und Ammoniak vermessen. Die Meßzelle ähnelt der bisher benutzten Meßvorrichtung, nur sind die Oberflächen der Stahlteile vergrößert. Zwischen beiden Edelstahlplatten befindet sich ein Teflonbalg. Die Verbindungsflächen von Teflon und Stahl sind poliert und bei der Messung gefettet. Eine Durchbohrung der Stahlteile dient zum Anschluß einer Hochvakuumpumpe und eines Zuleitungsrohres für trockenen N_2 und NH_3 . Durch einen elektrischen Mantelofen konnte das Meßobjekt erwärmt werden (Abb. 2).

Die Umrechnung der gemessenen Ströme I auf die spezifische Leitfähigkeit erfolgt durch die Gleichung

$$\sigma = \frac{I}{U} \frac{d}{q} \quad (\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}) \quad \begin{array}{l} d = \text{Dicke der Tablette} \\ q = \text{Querschnitt} \end{array}$$

Von verschiedenen Autoren an einer großen Anzahl von Stoffen durchgeführte Untersuchungen zeigen, daß für organische Verbindungen die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit in dem untersuchten Temperaturbereich durch die bekannte Beziehung $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{\Delta E}{2kT})$ beschrieben werden kann, die sich aus dem Bändermodell ergibt¹¹⁻¹⁶). Obwohl theoretische Untersuchungen zur Klärung des elektronischen Leitungsmechanismus ergeben haben, daß oft ein Hopping-Prozess oder Tunneleffekt herangezogen wird, hat sich die angegebene Gleichung als allgemein gültig erwiesen. Um Werte für die thermische Aktivierungsenergie ΔE und den Präexponentialfaktor σ_0 zu erhalten, wurde $\log \sigma$ gegen $1/T$ aufgetragen und die lineare Abhängigkeit ausgewertet. In Abb. 3 auf S. 28 ist die Temperaturabhängigkeit einiger Verbindungen aufgezeichnet.

3.2.2. Thermospannung

Eine Thermospannung entsteht dadurch, daß in einem Leiterkreis aus verschiedenen Materialien eine elektromotorische Kraft (die Thermo EMK) auftritt, wenn die Kontaktstellen auf verschiedene Temperaturen gehalten werden. Die ThermoEMK wird durch die Materialien bestimmt und kann temperaturabhängig sein.

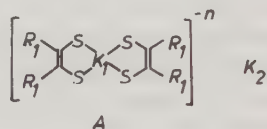
Die in der Literatur beschriebenen Meßapparaturen^{27),28),29)} für die Messung der Thermospannung zeigen keine grundsätzlichen Unterschiede. In dieser Arbeit wurde eine Meßzelle benutzt, die derjenigen zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit ähnelt, jedoch sind die beiden Elektrodenstempel 7,5 cm lang. Die beiden Elektroden können, umwickelt von Gummischläuchen, mit Wasser durch einen Umlaufthermostaten aufgeheizt werden. Zur Wärmeabstrahlung befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine Asbestplatte. Zuerst wurden die pulverförmigen Substanzen bei 3000 kp/cm² zu einer Tablette gepreßt. Dann erfolgte die Messung bei einem Druck von 1500 kp/cm² im Bereich von 20 bis 80°C, wobei mit einem Meßverstärker (Eingangswiderstand 10¹² Ohm) und einem hochohmigen Strommeßgerät gearbeitet wurde. Bei der Untersuchung der integralen Thermospannung wurde die kalte Elektrode auf Zimmertemperatur gelassen und die andere Elektrode entsprechend aufgeheizt, während bei der Untersuchung der differenziellen Thermospannung beide Elektroden mit ΔT 5°C aufgeheizt wurden. Zur Ermittlung des Seebeck-Koeffizienten Q wurden die gemessenen Spannungswerte und Temperaturdifferenzen graphisch aufgetragen. Die Werte von Q wurden über die Meßreihe Eisen-organische Substanz-Eisen gemessen.

4. Die Monomeren

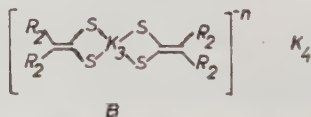
Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze C

Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze D

Verschiedene Autoren haben sich in den letzten fünf Jahren mit der Synthese und der Strukturanalyse von Dithiolat-Chelaten der Struktur A befaßt. 1962 wurde über die Darstellung von Bis(di-thiobenzil)nickel ($R_1 = C_6H_5$, $K_1 = Ni$, $n = 0$) berichtet³⁰). Seit dieser Zeit sind andere Verbindungen mit $R_1 = C_6H_5$, CH_3 , CF_3 , CN oder H , $K_1 = Ni$, Pd , Pt , Co , Fe , Zn , Au oder Rh und $n = 0, 1$ oder 2 dargestellt worden. Bei $n = -1$ oder -2 treten für K_2 organische Kationen, wie das Tetrabutylammonium- oder Methyl-triphenylphosphonium-Kation, zur Erreichung der Elektroneutralität an den planaren Komplex³¹⁻³⁶).



In dieser Arbeit wurden einige Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (Komplexe der Struktur C) dargestellt und auf ihre Halbleitereigenschaften untersucht. Einige wenige Arbeiten beschäftigen sich mit der Synthese und den Eigenschaften von einem Strukturisomeren von A, nämlich von Verbindungen mit der Struktur B. Es wurden Verbindungen mit $R_2 = CN$, $K_3 = Ni$, Cu , Co , Pd oder Pt und $K_4 =$ Tetrabutylammonium bei $n = 2$ beschrieben^{37), 38)}.



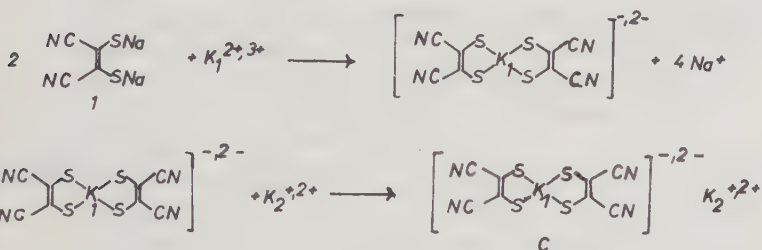
Hier soll auch - im Vergleich zu den Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salzen - über die Darstellung und die Halbleitereigenschaften einiger der Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze (Komplexe der Struktur D) berichtet werden.

4.1. Darstellung der Komplexe

Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C)

Als Ausgangsverbindung wird das Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) eingesetzt. Die Synthese dieser Verbindung wurde erstmalig von BÄHR und SCHLEITZER beschrieben³⁹⁻⁴¹). Die Reaktion verläuft in zwei Stufen: zuerst unter Anlagerung von CS₂ an NaCN in DMF zum Natriumcyanodithioformiat, dann unter Oxydation dieser Verbindung - nach unseren Erfahrungen am besten in Chloroform - zu der Verbindung 1. Ausgehend von 1 kommt man durch Reaktion mit Schwermetallionen mit 3d-Elektronenkonfiguration wie Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ und Fe³⁺ - hier als K₁ gekennzeichnet - zu Chelaten. Die cis-Anordnung der 1,2-Dimercapto-Gruppe ist Grundlage für die Reaktion, die zu den monomeren Schwermetallkomplexen führt. Bei trans-Konfiguration könnte sich nur ein hochmolekularer Komplex bilden. Die Metallatome K₁ sind koordinativ vierwertig und Komplexe dieser Art enthalten daher zur Erreichung der Elektroneutralität ein zweites äußeres Kation K₂ wie z.B. H⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ und andere (Strukturbild C).

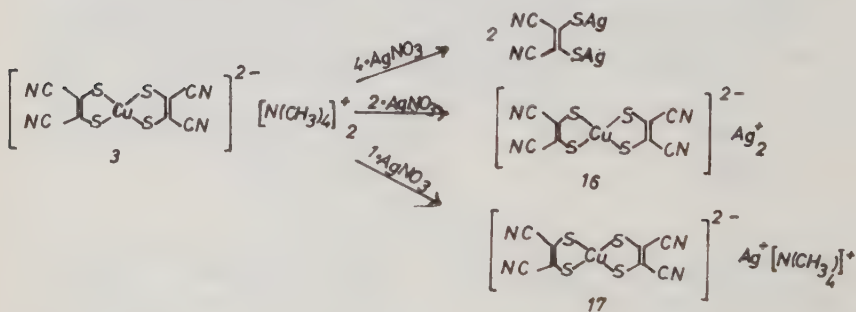
Bekannt sind Verbindungen mit Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumkationen als K₂ (Tab. 1), die z.B. als Di(tetramethylammonium)-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (3) bezeichnet werden soll. Das Zentralsystem hat nach Kristallstrukturuntersuchungen planare Anordnung³¹⁻³⁶). Die anderen in den Tab. 1 und 2 aufgeführten Verbindungen wurden neu dargestellt.



Bei der Synthese der Komplexe C können grundsätzlich zwei Wege beschritten werden. Zur Erzielung reinster Produkte geht man von einem Mol eines Tetramethylammoniumsalzes wie 3 aus, das

in wäßrigem Aceton gelöst unter Zusatz der Lösung eines Mols des Kations K_2 wie Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} das gewünschte, meist dunkelgefärbte und schwer lösliche Salz ergibt. Einfacher gestaltet sich die Synthese, wenn man aus wäßrig-alkoholischer Lösung von zwei Molen der Verbindung 1 durch stufenweise Zugabe je eines Moles der Lösung der beiden Kationen K_1 und K_2 das gewünschte Salz erhält. Untersuchungen von auf beiden Wegen hergestellten Komplexen C mit gleichen Kationen K_1 und K_2 haben ergeben, daß sie sich in den Elementaranalysen und in den chemischen und elektrischen Eigenschaften nicht unterscheiden. Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 14 und 15 auf Seite 87 aufgeführt.

Ein Überschuß der Kationen kann zu einer Nebenreaktion führen. Bei der Darstellung der Komplexe mit Co als K_1 und Cu als K_2 kann durch einen Überschuß an Cu^{2+} das innere Kation Co^{2+} im Zentralkomplex gegen Cu^{2+} ausgetauscht werden, und es entsteht die Verbindung 18 (Tabelle 2). Eine Lösung eines Moles eines bivalenten Tetramethylammoniumsalzes mit Cu als K_1 wie 3 kann mit vier Molen einer Ag^+ enthaltenden Lösung zum Disilberdimercaptomaleinsäuredinitril reagieren, während mit einer 2 oder 1 Mole Ag^+ enthaltenden Lösung lediglich die Tetramethylammoniumgruppen gegen Ag ausgetauscht werden und die Verbindungen 16 und 17 entstehen. Bei der Synthese der Komplexe



mit Ni als K_1 und Cu als K_2 wurde ein Austausch des Ni^{2+} gegen Cu^{2+} nicht beobachtet. Ein Komplex mit $K_1 = K_2 = Ni$ ließ sich auf den hier beschriebenen Wegen nicht darstellen. Ein Überschuß

organischer Kationen wie des N-Methyl-lutidinium-Kations bei der Darstellung der Komplexe ergibt keine Nebenreaktionen.

Aus einer Lösung von 1 wurden durch stufenweise Zugabe von Lösungen, die wechselnde Molverhältnisse von CuSO_4 und CoCl_2 aufweisen, Salze mit verschiedenem Gehalt an Cu^{2+} und Co^{2+} als K_1 und K_2 hergestellt. (Tabelle 4 Seite 33, Substanzen 18, 26-32).

Aus den Lösungen der Komplexe C mit K_2 = Tetramethylammonium wie 3, 12 kann man durch Ansäuern die Verbindungen 8 und 14 gewinnen. Der Versuch, die analogen Verbindungen des Nickels und Kobalts herzustellen, führte zu keinem Erfolg.

Es war uns nicht möglich, auf dem hier beschriebenen Syntheseweg Komplexe zu isolieren, die in einem Salz zwei- und dreiwertige Metalle gleichzeitig als K_1 oder K_2 enthalten, wie Cu^{2+} und Fe^{3+} oder Fe^{2+} und Fe^{3+} in einer Verbindung. Lösungen von Komplexen C mit Cu^{2+} als K_1 und äußeren organischen Kationen als K_2 wie 3 führen mit einem großen Überschuß an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lediglich zur Verbindung mit H^+ als K_2 8. Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{S}_2\text{N}_2)_2]^-$ mit Cu^{2+} ergibt nicht $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{S}_2\text{N}_2)_2]^- \frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$ sondern $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{S}_2\text{N}_2)_2]^{2-} \text{Cu}^{2+}$ (18).

$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{S}_2\text{N}_2)_2]^-$ reagiert mit Ag^+ nicht zu $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{S}_2\text{N}_2)_2]^- \text{Ag}^+$, sondern zu Disilberdimercaptomaleinsäuredinitril.

Die Ergebnisse der beiden zuletzt genannten Reaktionen stehen damit im Gegensatz zu einem Patent, wo lediglich in der Vorankündigung die Existenz von monovalenten Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Anionen mit verschiedenwertigen äußeren Metallkationen beschrieben wird³⁶⁾. Die Synthese von bivalenten komplexen Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Anionen mit äußeren ein- und zweiwertigen Metallkationen ist aber, wie diese Arbeit zeigt, einfach durchführbar.

Erstmalig konnte ein neutraler Komplex dargestellt werden. Versuche der Oxydation der bivalenten Komplexe C mit Co^{2+} , Cu^{2+} oder Ni^{2+} als K_1 und äußeren organischen Kationen als K_2 führten lediglich zu den monovalenten Anionen³¹⁻³⁹⁾. Wir haben 1 suspendiert in Äthylenglykoldimethyläther mit SnCl_4 gelöst in Benzol behandelt und das Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-stannat-IV (15) erhalten (Tabelle 14 Seite 87). Die Synthese

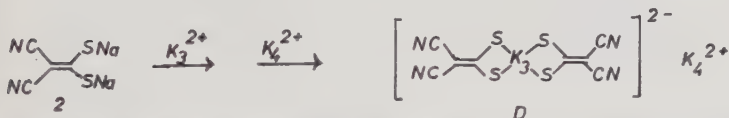
ähnlicher Verbindungen wie die des Bis(toluol-3,4-dithiolo)-zinn-IV wurde kürzlich beschrieben⁴²⁾.

Die Synthese eines konjugierten Polymeren aus Terephthalaldehyd und N-Methyllutidiniumjodid wurde veröffentlicht⁴³⁾. Dieses Polymere wird mit einer Lösung des Dinatrium-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II in einem Gemisch von Methanol und Wasser erhitzt. Das polymere Reaktionsprodukt 7 wurde durch Waschen mit Wasser vom NaJ und durch Extrahieren mit Aceton vom nicht umgesetzten Dinatrium-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II befreit. Nach Auswertung der Analysenergebnisse (Tabelle 14 Seite 87) und der IR-Spektren hat sich der bivalente Komplex C über die quarternierten Stickstoffatome des Pyridins an die Polymerenkette angelagert. Di(N-methyllutidinium)- und Di(N-methylcollidinium)-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (5)(6) wurden als Modellsubstanzen dargestellt (Tabelle 14 Seite 87).

Viele Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze fallen als Hydrate mit $1x$ oder $2x$ H_2O an und erweisen sich nach der Elementaranalyse (Tabelle 14 und 15 Seite 87, 88) schon als genügend rein. Die Komplexe C können in Pyridin oder DMF gelöst und dann mit Wasser oder Methanol wieder ausgefällt werden. Pyridin und DMF haben sich dann angelagert. Auffallend ist die große Tendenz der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C), Wasser und andere Stoffe wie Pyridin, DMF und Methanol anzulagern. Das wurde bisher bei Dithiolat-Chelaten mit äußeren organischen Kationen als K_2 der Struktur A nur vereinzelt beobachtet⁴⁴⁻⁴⁶⁾. Es wird über eine Anlagerung von z.B. Pyridin oder Triphenylarsin berichtet, um die Koordinationszahl 5 oder selten auch 6 des Metallkations K_1 zu erreichen. Bei den in dieser Arbeit dargestellten Komplexen C werden meist zwei Moleküle eines neutralen Liganden angelagert (Tabelle 14 und 15 Seite 87, 88). Da keine Strukturanalyse dieser Verbindungen vorliegt, kann nicht entschieden werden, ob die Anlagerung des Lösungsmittelmoleküles an das innere Kation K_1 oder das äußere Kation K_2 erfolgt ist.

Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze (D)

Das als Ausgangsprodukt für die Darstellung dieser Chelate notwendige Dinatriumdimercaptomethylenmalonitril kann durch Kondensation von CS_2 an Malonsäuredinitril hergestellt werden (48,49). Die Darstellung der Komplexe D geht analog wie bei den isomeren Komplexen C vonstatten: Entweder werden aus der Lösung eines Tetrabutylammoniumsalzes 36, 39 unter Zusatz der Lösung eines Kations K_2 wie Cu^{2+} oder Ni^{2+} oder durch stufenweise Zugabe der Lösungen von zwei Kationen K_3 und K_4 wie Cu^{2+} und Ni^{2+} zur Lösung der Verbindung 2 die Komplexe D erhalten. Einige der bekannten und hier neu dargestellten Verbindungen sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Wie die isomeren Komplexe C so bilden auch die Bis(2,2-dicyanäthylen-dithiolo)metall-Salze Hydrate (Analysenergebnisse Tab. 16 Seite 90).



Einige Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Komplexe C und D sind im experimentellen Teil angegeben. Die Ergebnisse der Elementaranalysen sind den Tabellen 14, 15 und 16, Seite 87-90, zu entnehmen. Die Metallanalysen wurden nach dem Aufschluß der Substanzen mit Salpetersäure komplexometrisch durchgeführt.

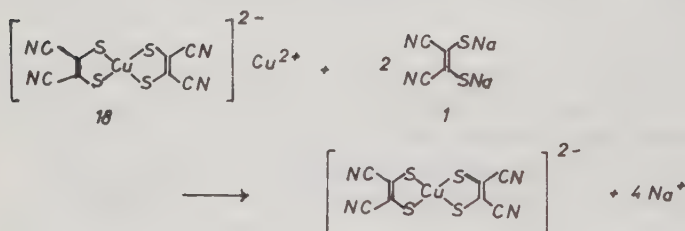
4.2. Eigenschaften und IR-Spektren der Komplexe

Die Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C) sind meist dunkelgefärbte und unschmelzbare Verbindungen. Beim Erhitzen der Komplexe mit äußeren Metallkationen als K_2 auf 150°C bei 10^{-1}mm/Hg über P_2O_5 werden die Substanzen unverändert zurück erhalten. Erst Erhitzen auf $200-250^\circ\text{C}$ führt zu einer Abspaltung der Lösungsmittelmoleküle. Die Komplexe C zersetzen sich bei $300-350^\circ\text{C}$. Beim langsamen oxydativen Abbau an der Luft bilden sich die Sulfate der in den Komplexen enthaltenen Schwermetalle. Die Verbindungen mit äußeren Metallkationen als

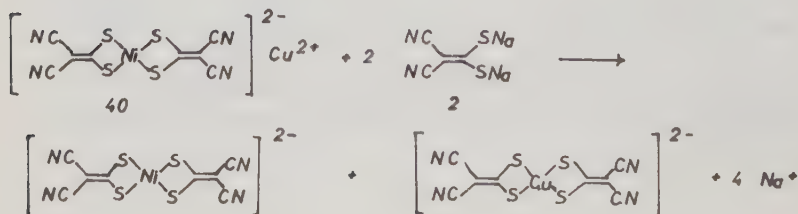
K_2 sind in H_2O , Alkohol und Aceton unlöslich, zeigen aber gute Löslichkeit in Pyridin und DMF, aus denen sie zu fest zusammenhängenden Filmen auf Glas oder Metall als Träger vergossen werden können (Tab. 14 und 15 Seite 87,88). Salze mit organischen Kationen als K_2 sind auch in Aceton löslich.

Die ebenfalls unschmelzbaren Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)-metall-Salze (D) sind meist braun gefärbt, bis ca. $250^\circ C$ stabil und in Pyridin und DMF löslich (Tab. 16 Seite 90).

Die Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C) mit Metallionen als K_2 (Verbindungen 16-33) treten mit einer Lösung von Dinatrium-dimercaptomaleinsäuredinitril (1) in Reaktion. Das ist auf eine Komplexbildung des äußeren Kations K_2 durch 1 zurückzuführen. Das vorher äußere Kation K_2 tritt als K_1 in den Komplex. Aus den entstandenen Lösungen können durch Zugabe der Lösungen beliebiger Kationen beliebige Salze erhalten werden. Komplexe mit organischen Kationen und Protonen als K_2 (Verbindungen 3-14) zeigen keine Umsetzung mit einer Lösung von 1.



Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze der Struktur D mit äußeren Metallkationen (Verbindungen 38 und 40) setzen sich analog mit einer Lösung von Dinatrium-dimercaptomethylenmalonitril (2) um.



Verbindungen 1, 3 und 18 (Tabelle 1 und 2) aufgezählt.

1:	4,55	6,10	6,80	6,85	8,63	8,95	9,38	9,55	11,62 μ
3:	3,29	3,39	3,44	4,35	4,41	4,58	6,15	6,74	6,89
	7,79	8,70	8,95	9,40	9,56	9,89	10,53	11,58 μ	
18:	4,45	4,57	6,16	6,81	7,70	8,61	8,99	9,44	11,59 μ

Die Banden bei ca. 4,50 μ sind der Valenzschwingung der Nitrilgruppe und die Bande bei ca. 6,15 μ der Valenzschwingung der C=C-Gruppe zuzuordnen. Im Vergleich zu anderen Nitrilen ist die C $\equiv$ N-Bande etwas in das längerwellige Gebiet verschoben. Die Spektren von 1 und 18 sind ähnlich, während bei 3 und den von uns neu dargestellten Verbindungen 5 und 6 (Tabelle 1 und 2) noch die CH-Valenzschwingungen bei ca. 3,4 μ des organischen Restes dazukommen. Im Vergleich zu 1 werden bei 3 und 18 eine Aufsplitterung der Banden für die Nitrilgruppe in mehrere kleine Banden und eine Hauptbande bei ca. 4,57 μ beobachtet. Die Bande für die C=C-Gruppierung bei 6,15 μ tritt bei 3 und 18 im Vergleich zu 1 geschwächt auf. Bei den Verbindungen 17 und 23 (Tabelle 2) können die CH-Valenzschwingungen bei 3,3 μ noch beobachtet werden.

Anschließend sind zum Vergleich noch die Banden eines Komplexes der Struktur D aufgeführt (Tabelle 3).

2:	4,05	4,53	4,59	4,67	4,72	6,18	7,45	8,07	10,48
	11,37	15,00 μ							
38:	4,52	6,17	6,68	7,21	8,10	8,50	10,71 μ		

Im Abschnitt über die Darstellung der Komplexe C und D wurde die Salzbildung an einem konjugierten Polymeren aus Terephthalaldehyd und N-Methyllutidiniumjodid mit bivalentem Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (7) beschrieben. Der Vergleich der IR-Spektren (IR-Spektren des Ausgangspolymeren und der Modellssubstanzen 5 und 6 mit dem Spektrum des polymeren Reaktionsproduktes 7) bestätigt, daß eine Salzbildung am Polymeren stattgefunden hat, da im polymeren Endprodukt viele Banden auftreten, die mit den Banden des Ausgangspolymeren und der Modellssubstanzen übereinstimmen.

4.3. Meßergebnisse

4.3.1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die wichtigsten Erkenntnisse über die Prozesse, die der Leitfähigkeit zugrunde liegen, folgen aus der Messung ihrer Temperaturabhängigkeit (Abb. 3). Die Messung der elektrischen Gleichstromleitfähigkeiten der Komplexe C und D wurde an gepreßten analysenreinen Pulvern bei einem Druck von 1500 kp/cm^2 und im Temperaturbereich von $20-120^\circ\text{C}$ an der Luft durchgeführt. Es wurde darauf geachtet, daß die Messung in dem Stromspannungsbereich ausgeführt wurde, in dem das Ohmsche Gesetz seine Gültigkeit hat ($100-500 \text{ V/cm}$) (s. Kapitel 3.2.1.).

Ein ionischer Ladungstransport in den Komplexen kann ausgeschlossen und dafür ein Ladungstransport durch Elektronen oder Defektelektronen angenommen werden. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

1. Dauerstrommessungen ergeben, daß sich in keinem Fall - auch nicht bei den Protonen enthaltenden Verbindungen 8 und 14 - die Leitfähigkeitswerte ändern.
2. Auch bei Annahme maximaler Ionenkonzentrationen sind Leitfähigkeiten der Komplexe bis $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ über längere Zeiträume nicht vorzustellen.
3. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit würde bei ionischer Leitfähigkeit nicht exponentiell sondern komplizierter verlaufen¹²⁾.
4. Eine ionische Leitfähigkeit würde einen Transport von Teilchen mit sich bringen, was bei den Komplexen nicht beobachtet wurde.
5. Die elektrische Leitfähigkeit hängt stark von der intermolekularen Orbitalüberlappung ab, während die ionische Leitfähigkeit durch die Bewegung von Ladungsträgern in den Zwischenräumen der Molekülgitter bewirkt wird. Eine Druckerhöhung führt durch die starke Überlappung der Molekülorbitale bei den Komplexen zu einer Leitfähigkeitserhöhung. Bei einem ionischen Ladungstransport würde eine Druckerhöhung die Leitfähigkeit herabsetzen.

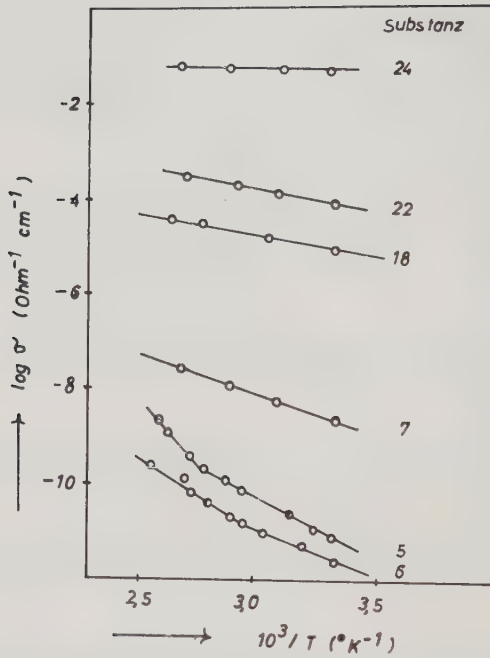


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einiger Komplexe C

Tabelle 2: Leitfähigkeitswerte der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C)
(Metallkationen als K_2)

Substanz Nr.	Kationen im Komplex C K_1 K_2	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	α ($\mu\sqrt{\text{Gr}}$)
16	$\text{Cu}^{2+} \text{Ag}_2^+ \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,85	+ 500
17	$\text{Cu}^{2+} \text{Ag}^+ [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,84	
18	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,35	
19	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Py} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,40	
20	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Py} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,38	
21	$\text{Cu}^{2+} \text{Ni}^{2+} \cdot 2 \text{DMF}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	0,31	+ 107
22	$\text{Cu}^{2+} \text{Ni}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	0,33	
23	$\text{Cu}^{2+} \text{Ni}_2^{2+} \frac{1}{4} [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,27	
24	$\text{Ni}_2^{2+} \text{Cu}_2^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,05	
25	$\text{Ni}_2^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot \text{Py} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-1}$	0,09	
26	$\text{Cu}^{2+} \text{Co}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,42	
27	$\text{Co}^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	0,46	
28	$\text{Co}^{2+} \text{Co}^{2+} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	0,52	
33	$\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{2+} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	0,71	
35	$\text{C}_{12}\text{N}_6\text{S}_6\text{Ag}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,85	

Beim Vergleich der Werte der elektrischen Leitfähigkeit der Komplexe C fällt auf, daß die Wahl des äußeren Kations K_2 einen großen Einfluß ausübt (Tabelle 1, 2). Komplexe mit organischen Kationen als K_2 wie 3-6, 4-12 zeigen im Vergleich zu den Komplexen mit den Metallkationen oder Protonen als K_2 wie 8, 16-33 Leitfähigkeiten, die bis zu zehn Zehnerpotenzen niedriger liegen.

Von einigen der Komplexe C mit organischen Kationen als K_2 wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Danach wird die Geometrie des Zentralkomplexes nicht von dem Metall K_1 , der Ladung der Komplexe und den äußeren Kationen K_2 beeinflusst. Die Anionen sind beinahe planar und haben ihr Symmetriezentrum im Metallatom K_1 . Die Abweichungen von der Planarität sind vernachlässigbar, so daß dadurch auch die Möglichkeit zur Synthese koplanarer Polymerer gegeben wird. Bei den Komplexen C wurde gefunden, daß die planaren Anionen reversible Elektronen-Transfer-Reaktionen erfahren können³¹⁻³⁹), was ebenfalls für einen guten Ladungstransport günstige Voraussetzungen ergibt.

Bekannt sind die Leitfähigkeitswerte einiger monovalenter Bis-(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze des Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} als K_1 und organischen Kationen als K_2 . Während sich an Kristallen in Richtung der langen Nadelachse - Richtung der aufeinander geschichteten Anionen - Leitfähigkeiten von 10^{-5} - $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ergeben, liegen die Leitfähigkeiten derselben Substanzen bei Messung an gepreßten Pulvern zwischen 10^{-10} und $10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 36).

Bei anorganischen Kristallen erstrecken sich die Valenzbindungen in drei Richtungen, während die Wechselwirkungen in organischen Kristallen wie in Anthracen hauptsächlich durch van der Waal'sche Kräfte bewirkt werden. Bei den Komplexen C mit äußeren organischen Kationen können wir allerdings in Richtung der aufeinander gelagerten planaren Anionen einen stärkeren intermolekularen Ladungstransport erwarten und daher die beobachtete Leitfähigkeit von $10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ messen. Bei gepreßten Tabletten ist die Anordnung der aufeinander gelagerten Schichten der Anionen teilweise gestört, so daß eine schlechtere Leitfähigkeit von 10^{-10} - $10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ resultiert. Auch bei den hier vermessenen bivalenten Komplexen C mit organischen

Kationen findet man an gepreßten Tabletten keinen guten Transport der Ladungsträger, der sich in einer hohen Aktivierungsenergie und geringen Leitfähigkeit äußert (Tab. 1). Die Metallkationen K_1 im planaren Anion beeinflussen die Leitfähigkeit, so daß in folgender Weise eine Abnahme der Leitfähigkeit bei den hier vermessenen Proben festgestellt werden kann:
 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Die Kristallstruktur der von uns neu dargestellten Komplexe C mit äußeren Metallkationen als K_2 ist nicht bekannt. Beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte und Aktivierungsenergien dieser Substanzen fällt ebenfalls auf, daß die Metallkationen K_1 die elektrischen Eigenschaften beeinflussen (Tab. 2). Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der Salze des Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprats liegen unabhängig von der Art der äußeren Kationen K_2 (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , H^+) bei 10^{-5} - $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Ausnahme bei den Salzen mit Ag^+ -Ionen). Tritt Nickel im Zentralkomplex als K_1 auf, so ergeben sich bei $K_2 = \text{Cu}^{2+}$ Leitfähigkeiten von fast $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und Aktivierungsenergien von 0,05 eV.

Verschiedene an einen Komplex angelagerte neutrale Liganden - wie H_2O , Pyridin oder DMF - beeinflussen die elektrischen Eigenschaften nicht wesentlich (Tab. 2).

Die Messung der elektrischen Eigenschaften des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) unter N_2 und NH_3 ergibt, daß hauptsächlich das NH_3 die elektrischen Eigenschaften verschlechtert. Möglich könnte eine Anlagerung von NH_3 an die Metallkationen sein. Nach einer Messung unter NH_3 sind die Messwerte, die unter N_2 und Luft erhalten wurden, nicht mehr reproduzierbar.

Tabelle 3: Leitfähigkeitswerte des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) unter verschiedenen Gasen

Kationen in 18 K_1 K_2		Gas	$\varrho_{300^\circ\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	ϱ_0 ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	ΔE (eV)
Cu^{2+}	Cu^{2+}	Luft	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	0,35
		N_2	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,36
		NH_3	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	0,52

Tabelle 4: Leitfähigkeitswerte der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-metall-Salze mit wechselndem Gehalt an Cu^{2+} und Co^{2+}

Substanz Nr.	Kationen in C_{K_1} K_2	$\sigma_{300^\circ\text{K}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ϵ_E (eV)
18	$[\text{Cu}]^{2+}$ Cu^{2+}	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,35
29	$[\text{Cu}_1 \text{Co}_1]^{2+}$ Cu^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0,46
30	$[\text{Cu}]^{2+}$ Co_1^{2+} Co_1^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,34
27	$[\text{Co}]^{2+}$ Cu^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	0,46
26	$[\text{Cu}]^{2+}$ Co^{2+}	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,42
31	$[\text{Co}]^{2+}$ Cu_1^{2+} Co_1^{2+}	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	0,47
32	$[\text{Cu}_1 \text{Co}_1]^{2+}$ Co^{2+}	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	0,51
28	$[\text{Co}]^{2+}$ Co^{2+}	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	0,52

Bei den Komplexen C mit wechselndem Gehalt an Cu^{2+} und Co^{2+} als K_1 und K_2 kann eine geringe Veränderung der Leitfähigkeit im Vergleich zu den Leitfähigkeiten der Komplexe mit nur einer Art der Metalle als K_1 und K_2 beobachtet werden (Tabelle 4, Seite 33).

Die Salzbildung am Polymeren aus Terephthalaldehyd und N-Methyllutidiniumjodid, die mit bivalenten Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II-Salzen zur Verbindung 7 führt, wirkt sich positiv für den Ladungstransport aus. Das zeigt der Vergleich der elektrischen Eigenschaften zwischen dem Ausgangspolymeren, dem Di(N-methyllutidinium)-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (5) und dem polymeren Reaktionsprodukt 7 (Tabelle 1). Bei den Verbindungen 5 und 6 ergibt sich in der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ein Knickpunkt (Tab. 1, Abb. 2), was auch an anderen Verbindungen gefunden wurde^{51,52}).

Bei den Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salzen (Komplexe D) liegt das Zentralsystem ebenfalls planar vor. Bei den Komplexen D ist nicht die Möglichkeit einer reversiblen Elektronen-Transfer-Reaktion gegeben^{37,38}), so daß hier der Ladungstransport nicht so günstig sein wird. Bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Komplexe D (Tab. 5) ergeben sich Werte, die um ca. $10^5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ tiefer liegen als bei den isomeren Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salzen (Komplexe C).

Das Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) wurde - wie im Kapitel über die Darstellung der Komplexe dargelegt ist - mit dem isomeren Kupfer-bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)cuprat-II (38) in mehreren Gewichtsverhältnissen vermischt. Die elektrischen Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der gemischten Proben entsprechen etwa den Werten, die aus den Daten für die beiden Einzelsubstanzen bei entsprechender Zusammensetzung errechnet wurden, wie aus den Abb. 4 und 5 hervorgeht. 18 und 38 liegen getrennt voneinander in der gepreßten Substanztablette vor. Die Komplexe C und D wurden, wie dargelegt worden ist, auch aus einer Lösung mit einem Gemisch von Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) und Dinatriumdimercaptomethylen-malonitril und Cu^{2+} hergestellt.

Tabelle 5: Leitfähigkeitswerte der Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)-metall-Salze (D)

Substanz Nr.	Kationen in D K_3 K_4	$\zeta_{300^\circ K}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ζ_o ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)
36	$\text{Cu}^{2+} \left[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \right]_4^+ 2$	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$2,7 \cdot 10^6$	1,09
37	$\text{Cu}^{2+} \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ 2$	$1,1 \cdot 10^{-15}$	2,2	1,82
38	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,86
39	$\text{Ni}^{2+} \left[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \right]_4^+ 2$	$6,3 \cdot 10^{-16}$	$4,4 \cdot 10^1$	1,77
40	$\text{Ni}^{2+} \text{Cu}^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,94
41	$\left(\text{Cu}^{2+} \right)_{\text{Cu}^{2+}} 2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (K_1)	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	0,56

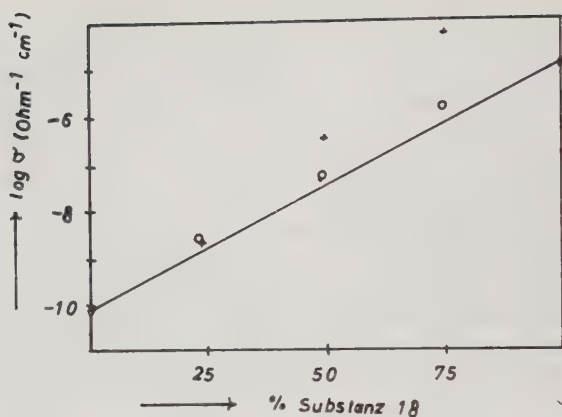


Abb. 4. Leitfähigkeiten der Gemische aus den Substanzen 18 und 38

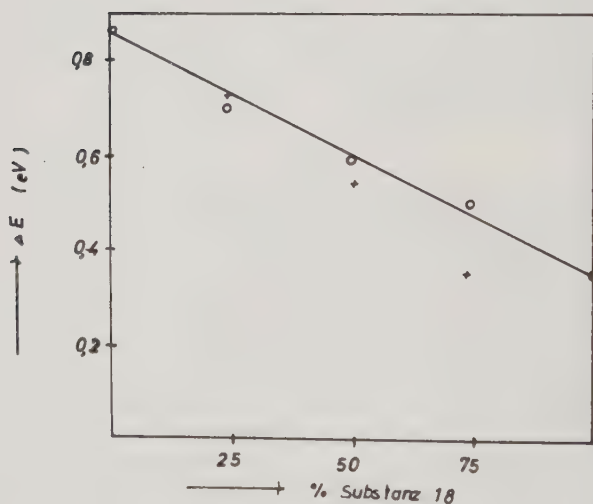


Abb. 5. Aktivierungsenergien der Gemische aus den Substanzen 18 und 38. ○ Hergestellt durch Mischen von 18 und 38, × hergestellt aus 1 und 2 mit Kupfer-II-Ionen.

Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf die Werte, die aus den Daten für die beiden Einzelsubstanzen bei entsprechender Zusammensetzung errechnet wurden.

Die Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen ergibt, daß sich die Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien nicht wie im vorhergehenden Falle wie eine Mischung der Substanzen 18 und 38 verhalten, da im Vergleich zu den errechneten theoretischen Werten (ausgezogene Kurve) bessere Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien beobachtet werden (Abb. 4, 5). Es ist daher anzunehmen, daß bei der Darstellung der gemischten Komplexe eine für den Ladungstransport günstigere Gesamtstruktur erhalten wird.

4.3.2. Kompensationseffekt

Verschiedentlich wurde auf einen linearen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie ΔE und $\log \sigma_{300^\circ\text{K}}$ bzw. σ_0 hingewiesen, der als Kompensationseffekt bezeichnet wird. Dieses Phänomen wurde an niedermolekularen Verbindungen⁵⁰⁾, charge-transfer-Komplexen⁵³⁻⁵⁵⁾ und Polymeren^{54, 58-60)} beobachtet. Eine Arbeit findet den Zusammenhang auch bei Flüssigkeiten wie Wasser und versucht damit auf einen verwandten Leitungsmechanismus zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten hinzuweisen⁶¹⁾.

In Abb. 6 ist $\log \sigma_{300^\circ\text{K}}$ gegen ΔE aufgetragen worden. Einige Werte für die Komplexe C und D mit organischen Kationen als K_2 fallen aus dem großen Zusammenhang für die anderen Substanzen heraus. Es zeigt sich, daß mit besserer Leitfähigkeit die Aktivierungsenergie kleiner wird. Diesen linearen Zusammenhang würde man auch beobachten, wenn man $\log \sigma_0$ gegen ΔE aufträgt. Hier kann aber bei Substanzen mit höheren Aktivierungsenergien als 1,5 eV ebenfalls ein linearer Zusammenhang existieren. ΔE und σ_0 zeigen die Tendenz, gleichzeitig anzusteigen. Das dürfte auf einen anderen Leitfähigkeitsmechanismus bei Substanzen mit hohen Aktivierungsenergien hindeuten⁶⁰⁾.

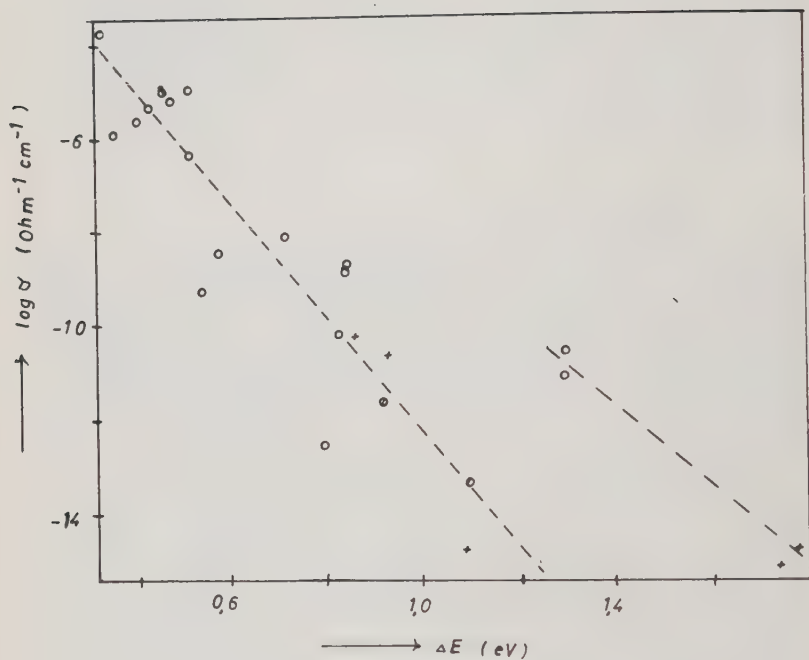


Abb. 6. Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit (300°K) und der Aktivierungsenergie bei den Komplexen C (°) und D (+)

4.3.3. Druckabhängigkeit

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Druckerhöhung liegt bei den Komplexen C und D unabhängig von der Leitfähigkeit der untersuchten Verbindungen in dem angegebenen Druckbereich in der Größenordnung von ca. einer viertel bis einer halben Zehnerpotenz.

4.3.4. Stromspannungscharakteristik

Die Messung der Stromspannungscharakteristik wurde nach der Untersuchung der Temperatur- und Druckabhängigkeit an der gleichen Substanztablette bei Zimmertemperatur und bei einem Druck von 1500 kp/cm^2 durchgeführt. Das elektrische Feld konnte bis zu einer Feldstärke von ca. $5 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ erhöht werden.

Nach der Beziehung $V \sim I^n$ ergibt sich bei $n = 1$ ein Ohmsches Verhalten der Substanz. Bei höheren Feldstärken kann $n > 1$ werden, da eine überproportionale Zunahme des Stromes mit der Spannung beobachtet wird. Eine Erwärmung der Meßproben bei höheren Feldstärken wurde zur Zeit der Messung nicht beobachtet. Die Proben wurden nur kurzfristig ($\sim 5 \text{ sec.}$) belastet.

In Abb. 7 wurde die Abhängigkeit des Stromes von der Feldstärke aufgetragen. Bei Auswertung der Meßergebnisse der Komplexe C und D fällt auf, daß schlechter leitende Proben dem Ohmschen Gesetz bis zu höheren Feldstärken gehorchen als besser leitende Substanzen. Die Abhängigkeit des Stromes von der Spannung ist temperatur- und druckabhängig, wie die Untersuchung an Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) zeigt (Abb. 8). Höherer Druck und höhere Temperatur ergeben eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz schon bei kleineren Feldstärken. Beim Kupfer-bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)cuprat-II (38) kann bis zu einem Druck von 3000 kp/cm^2 und einer Temperatur von 120°C keine Abweichung vom Ohmschen Gesetz bis zu Feldstärken von $5 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$ festgestellt werden.

Im Ohmschen Bereich stellen sich konstante Ströme bei verschiedenen Feldstärken sofort ein, während bei zu hohen Feldstärken eine Zeitabhängigkeit auftreten kann. Der Strom nimmt bei gleicher Feldstärke stets zu, was schließlich zu einem Stromdurch-

schlag führen kann. Eine Erwärmung der Probe kann dabei beobachtet werden.

Bei allen Substanzen sind die Meßwerte im gesamten Stromspannungsbereich reproduzierbar.

Einige Arbeiten untersuchen die Möglichkeiten, die zur überproportionalen Bildung von Ladungsträgern führen kann^{14,56,62-64}). Da die Meßwerte der hier untersuchten Substanzen reproduzierbar sind, können keine Ionen als zusätzliche Ladungsträger in Frage kommen, sondern es könnte eine Dissoziation von Excitonen oder eine innere Feldemission von Elektronen vorhanden sein.

4.3.5. Thermospannung

Bei einigen der Komplexe C wurden die integrale und die differenzielle Thermospannung gemessen. Die Meßanordnung wurde früher beschrieben⁵⁰). Bei der Untersuchung der integralen Thermospannung wird die kalte Elektrode bei Zimmertemperatur gehalten und die andere Elektrode aufgeheizt, während bei der Untersuchung der differenziellen Thermospannung beide Elektroden mit $\Delta T \sim 5^\circ\text{C}$ aufgeheizt werden.

Hier kann nicht entschieden werden, in wie weit an der Berührungsfläche kristalliner Proben mit den Metallelektroden Temperaturgradienten auftreten, die die Meßwerte verfälschen. Das Vorzeichen der Ladungsträger dürfte dadurch nicht verfälscht werden. In jedem der hier untersuchten Beispiele bildet sich eine temperaturunabhängige p-Leitung aus. Auf eine hohe Thermospannung des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (18) von $500 \mu\text{V/Grad}$ bei im Vergleich dazu hoher Leitfähigkeit und niedriger Aktivierungsenergie soll hingewiesen werden (Tab. 2).

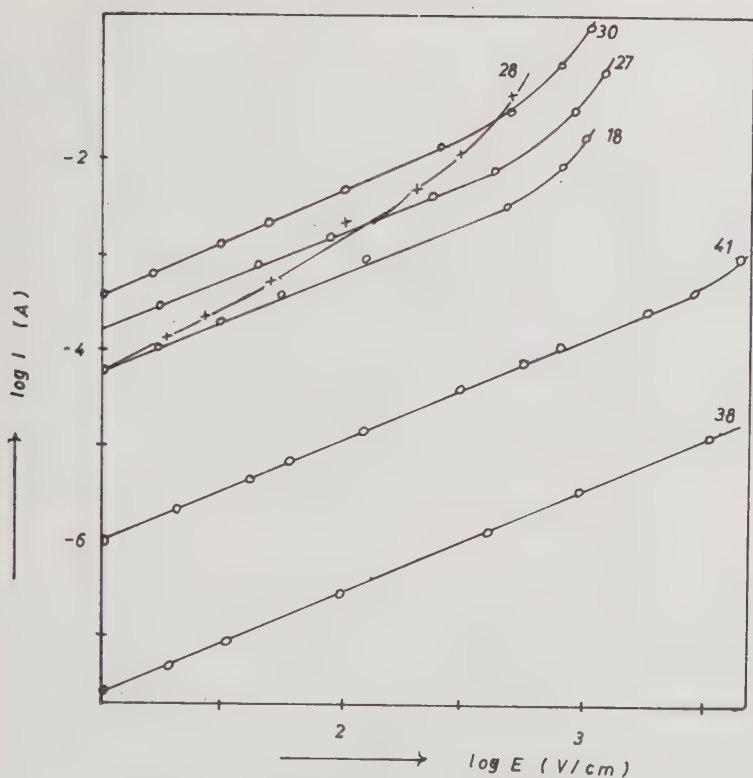


Abb. 7. Feldstärkenabhängigkeit des Stromes für verschiedene Komplexe C und D bei 300°K und 1500 kp/cm²

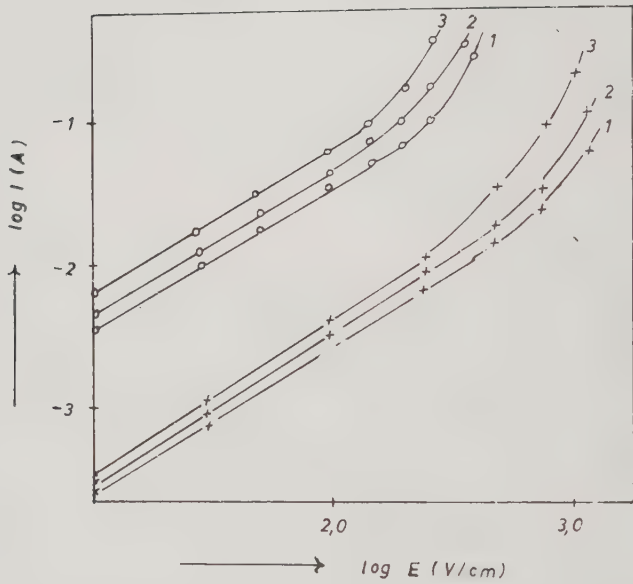


Abb. 8. Feldstärkenabhängigkeit des Stromes für 18 bei verschiedenen Temperaturen ($+300^{\circ}\text{K}$; $\circ 378^{\circ}\text{K}$) und Drucken (1 = 500; 2 = 1500; 3 = 3000 kp/cm^2)

5. Die Polymeren

5.1. Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur

Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur wurden in dieser Arbeit durch Umsetzung von Tetracyanverbindungen wie z.B. einigen Komplexen C mit Kupferacetylacetonat erhalten.

Eine Reihe von Veröffentlichungen hat sich in den vergangenen Jahren mit der Synthese und den Halbleitereigenschaften von monomeren^{65,66)} und polymeren Phthalocyaninen^{50,67-70)} beschäftigt. Ausgehend von einer Dicyanverbindung und einem Metallsalz kommt man bei höherer Temperatur in einer exothermen Reaktion zu einem planaren Phthalocyaninsystem. Führt man diese Reaktion mit einer Tetracyanverbindung wie Tetracyanbenzol, Tetracyanäthylen, Tetracyanthiophen oder Tetracyanfuran durch, so erhält man Polymere. Die polymeren Phthalocyanine weisen gegenüber den monomeren Phthalocyaninen bessere Halbleitereigenschaften auf, da durch das konjugierte und koplanare Polymere günstige Voraussetzungen zum Ladungstransport gegeben sind.

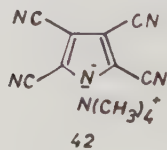
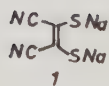
5.1.1. Darstellung der Polymeren

Einige der beschriebenen Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-metall-Salze C (3), (8), (9), (11), (12), (16), (18), (22), (24) wurden mit Kupferacetylacetonat ($\text{Cu}(\text{AA})_2$) im Molverhältnis 2:1 und teilweise auch 1:1 in der Schmelze bei höherer Temperatur unter Stickstoff bei 220-320°C umgesetzt und im Vakuum einige Stunden nachgetempert (Tabelle 6, Seite 50). Das Tetramethylammoniumpyrrolat (42)⁷¹⁾ und das Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1)³⁹⁻⁴¹⁾ wurden unter gleichen Versuchsbedingungen zur Reaktion geführt (Tabelle 6). Die Reaktion verläuft meist spontan unter Aufsieden von Acetylaceton und den evtl. an die monomeren Verbindungen angelagerten Lösungsmittelmolekülen. Bei der Reaktion sublimierte höchstens sehr wenig $\text{Cu}(\text{AA})_2$ ab, so daß angenommen werden kann, daß das Kupfer mit den Nitrilgruppen in Reaktion getreten ist.



C

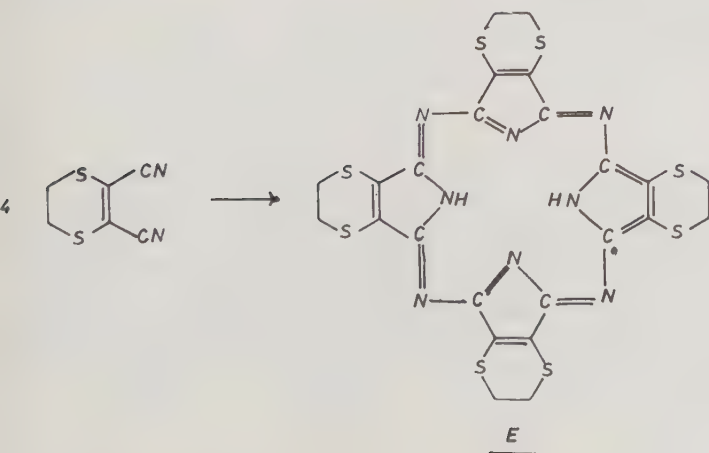
	K_1	K_2	n
3	Cu^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	0
8	Cu^{2+}	H_2	2
9	Ni^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	0
11	Fe^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	0
12	Fe^{3+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	0
16	Cu^{2+}	Ag_2^+	1
18	Cu^{2+}	Cu^{2+}	2
22	Cu^{2+}	Ni^{2+}	2
24	Ni^{2+}	Cu^{2+}	2



Alle Polymeren wurden durch Extraktion mit Pyridin und Aceton gereinigt und im Vakuum bei 120°C über P_2O_5 getrocknet. Die Polymeren sind dunkelbraun bis schwarz gefärbt und in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich (Tab. 6).

Es gelang nicht, in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid oder Dimethylformamid die Komplexe C mit Kupferacetylacetonat zu Polymeren umzusetzen. Aus dem Ditetramethylammonium-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (3) wurde unter diesen Reaktionsbedingungen lediglich das Kupfersalz 18 erhalten. Die Reaktion von anderen Tetracyanverbindungen wie Tetracyanthiophen und Tetracyanfuran mit Metallacetylacetonaten in der Schmelze und in einem hochsiedenden Lösungsmittel haben wir früher beschrieben⁵⁰⁾.

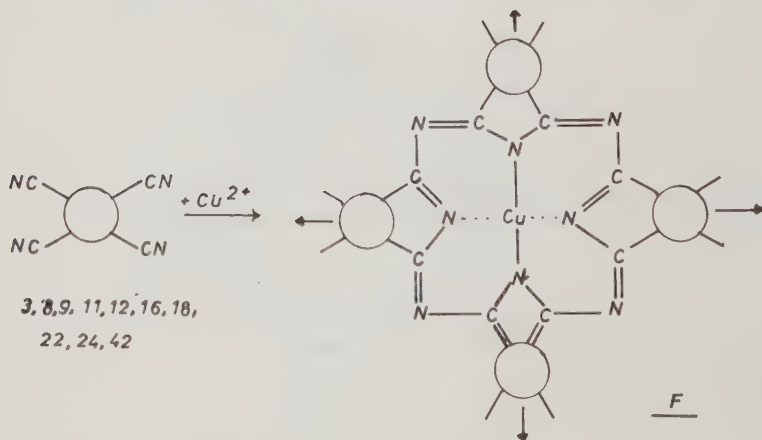
Ein monomeres phthalocyaninähnliches System der Struktur E wurde im Verlaufe dieser Arbeit durch Erhitzen von 1,2-Dicyano-3,6-dithia-cyclohexen in Amylalkohol, der etwas Natriumamylat enthält, dargestellt. 1960 ist dieses makrocyclische System erstmals durch Erhitzen von 1-Amino-3-imino-4,7-dithia-4,5,6,7-tetrahydro-isoindolenin synthetisiert worden⁷²⁾. Aus den wässrigen Lösungen des Dinatriumsalzes der monomeren phthalocyaninähnlichen Verbindung kann man durch Zusatz der Lösungen von Schwermetallsalzen Chelate erhalten. Durch diesen Versuch sollte gezeigt werden, daß die Schwefelatome in der Nähe der Nitrilgruppen eine Phthalocyaninbildung nicht behindern.



5.1.2. Struktur und Eigenschaften der Polymeren

Bei den Polychelaten des Tetracyanbenzols, Tetracyanäthylens, Tetracyanthiophens und Tetracyanfurans^{50,67-70} wurde auf das Vorliegen einer phthalocyaninartigen Struktur geschlossen. In Anlehnung an diese Arbeiten und nach Aussagen der Analysen und IR-Spektren der hier dargestellten Polychelate wird auch hier eine phthalocyaninartige Struktur F vermutet.

Als weitere Möglichkeiten des Reaktionsablaufes bei der Umsetzung der Tetracyanverbindungen mit Kupferacetylacetonat könnte auch eine Triazinbildung, d.h. Trimerisierung der Nitrilgruppen oder eine Polymerisation der Nitrilgruppen, d.h. Bildung von $-C=N-$ Einheiten stattfinden. Das Kupfer des $Cu(AA)_2$ könnte nach einer Triazinbildung oder Polymerisation der Nitrilgruppen nur metallisch vorliegen, da in beiden Fällen keine Möglichkeiten zur chemischen Bindung vorhanden sind. Die Aufnahme und Auswertung von Röntgenspektren z.B. des Polymeren aus 18 und $Cu(AA)_2$ zeigt, daß das Kupfer nicht metallisch vorliegt und daher chemisch gebunden sein wird. Das kann nur durch Phthalocyaninbildung erklärt werden. Es kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden, daß nebenbei eine Vernetzung von Phthalocyanineinheiten durch Triazinbildung oder Polymerisation einzelner Nitrilgruppen erfolgt. Außerdem enthalten die phthalocyaninartigen Polymeren nicht umgesetzte Nitrilgruppen, wie aus den IR-Spektren hervorgeht. Den Polymeren könnte man die folgende idealisierte Struktur F zuschreiben.



Aus den Werten der Metallanalysen (Tab. 6 Seite 50) kann man ersehen, daß die Komplexe C mit Metallkationen als K_2 wie 18 und 24 sich mit Kupferacetylacetonat etwa im Molverhältnis 2:1 umsetzen. Das ist unabhängig davon, ob die Reaktionspartner im Molverhältnis 2:1 oder 1:1 zur Reaktion geführt wurden. Bei den monomeren Phthalocyaninen findet man wegen der Azaporphinstruktur für das Molverhältnis Dicyanverbindung zu Metall einen Wert von 4:1. Dagegen ergibt sich bei einem polymeren Phthalocyanin ausgehend von einer Tetracyanverbindung und einem Metallsalz das Molverhältnis 2:1 als günstigste Voraussetzung für eine geordnete Struktur. Das wurde hier auch gefunden (Analyseergebnisse Tab. 6 und 17, Seite 50 und 93). Bei der Umsetzung der Tetramethylammoniumsalze der Komplexe 3, 9, 11, 12 mit $Cu(AA)_2$ werden die Tetramethylammoniumionen je nach der Menge des zugegebenen $Cu(AA)_2$ gegen Kupferionen ausgetauscht (Tab. 6). Bei der Reaktion z.B. von 3 oder 9 mit Kupferacetylacetonat im Molverhältnis 2:1 oder 1:1 wird nur ein Teil der Tetramethylammoniumionen ersetzt. Gibt man die Reaktionspartner Tetramethylammoniumsalz 9 und $Cu(AA)_2$ im Molverhältnis 2:3 zusammen, so tritt nach Aussage der Metallanalysen (Tab. 6) neben der Phthalocyaninbildung, die zum Polymeren führt, ein vollständiger Austausch der Tetramethylammoniumionen gegen Kupferionen ein. Die Metallanalysen dieses Polymeren entsprechen daher den Metallanalysen des Polymeren aus Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)nickelat-II (24) und Kupferacetylacetonat im Molverhältnis 2:1.

Die Metallatome in den Polychelaten, die keine Tetramethylammoniumionen enthalten, liegen in drei Bindungsverhältnissen vor:

1. chelatartig gebundenes Metall im Schwefelkomplex,
2. als Gegenion dieses Komplexes,
3. im Phthalocyaninkomplex.

Das Ditetramethylammonium-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)nickelat-II (9) wurde mit Kupferacetylacetonat in Anthracen umgesetzt. Nach Auswertung der Analyseergebnisse (Tab. 6, Seite 50 und 17, Seite 93) hat sich ein Teil des Anthracens an das Polymere angelagert. Als eine Möglichkeit des Reaktionsablaufes könnte eine Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen als Dien und den

Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salzen als Dienophil in Frage kommen^{73,74}).

Die Thermostabilität einiger Polymere wurde untersucht. Die Polymeren sind an der Luft oxydabel. Es tritt Zersetzung schon ab $\sim 250^{\circ}\text{C}$ ein. Das Polymere aus 18 und $\text{Cu}(\text{AA})_2$ erleidet beim Erhitzen an der Luft auf 300°C nach 15 Stunden einen Gewichtsverlust von 21 %. Aus den Endprodukten des thermischen Abbaus, die bei den schwefelhaltigen Verbindungen als Metallsulfate vorliegen, wurde der Metallgehalt der Polymeren bestimmt.

Zur Charakterisierung der Polymeren wurden IR-Spektren angefertigt. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge in einem Perkin-Elmer-Spektrographen Modell 237 aufgenommen. Wie wir schon früher beobachtet haben⁵⁰), tritt eine kleine Restbande der Nitrilgruppe bei $4,5\mu$ auf. Diese Bande ist auf nicht umgesetzte Anteile der Nitrilgruppe zurückzuführen. Als weiteres Charakteristikum der Spektren ist ein breites Absorptionsgebiet bei $6,0$ bis $6,5\mu$ zu nennen, das für ein ausgeprägtes Konjugationssystem über $-\text{C}=\text{N}$ und $-\text{C}=\text{C}-$ Einheiten spricht. Bei den Polychelaten aus Komplexen, die Tetramethylammoniumsalze enthalten, treten bei $3,4\mu$ noch die CH -Valenzschwingungen in Erscheinung. Eine Bande bei $2,9\mu$ deutet auf angelagertes Wasser.

5.1.3. Meßergebnisse

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde an gepreßten Tabletten in der in dieser Arbeit beschriebenen Weise durchgeführt (Kapitel 3.2.1.).

Bei der elektrischen Gleichstromleitfähigkeit kann eine Ionenleitfähigkeit ausgeschlossen und eine Elektronenleitfähigkeit angenommen werden, da Dauerstrommessungen zu keiner Änderung der Meßwerte führen. Auf andere Bedingungen, die auch hier für eine elektronische Leitfähigkeit sprechen, wurde bereits hingewiesen (Kapitel 4.3.1.). In anderen Arbeiten wurde an polymerem Phthalocyanin durch Hall-Messungen die elektronische Leitfähigkeit bewiesen⁶⁹). Ein Vergleich der Werte der elektrischen

Leitfähigkeit der Polychelate aus den Komplexen 3, 8, 16, 9, 11, 12, 18 und 24 (Tab. 6) läßt erkennen, daß die Wahl der Kationen des Komplexes (chelatartig gebundene Kationen K_1 im Komplex und Kationen K_2 als Gegenionen des Komplexes) keinen großen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit ausübt. Die Leitfähigkeiten der Polymeren liegen im Bereich von 10^{-3} bis $10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie erreicht niedrige Werte wie 0,04 eV. Schlechtere Leitfähigkeiten ergeben sich bei den Polychelaten aus 16 und 22. Allerdings scheint hier die Reaktion schlechter zu verlaufen, da die Umsetzungen Polymere in niedrigen Ausbeuten ergeben.

Bei der Synthese der phthalocyaninartigen Polymeren wird im Vergleich zu den monomeren Phthalocyaninen durch die Polymerisation eine Erhöhung des Konjugationsgrades erreicht, was den Ladungstransport erleichtert. Das haben wir auch an den phthalocyaninartigen Polymeren aus Tetracyanthiophen und Tetracyanfuran gezeigt⁵⁰⁾.

Bei den aus Tetracyanbenzol, Tetracyanäthylen, Tetracyanthiophen und Tetracyanfuran hergestellten Polymeren hat sich herausgestellt, daß aus den Monomeren mit schlechten elektrischen Eigenschaften konjugierte Polymere mit guten Halbleitereigenschaften gebildet werden. Ebenso kann bei den hier verwendeten Tetracyanverbindungen beobachtet werden, daß aus Komplexen mit schlechten Werten der elektrischen Leitfähigkeit wie den Verbindungen 3, 9, 11, 12 Polychelate mit viel besseren elektrischen Eigenschaften entstehen. Monomere Komplexe mit Metallkationen als Gegenionen des Komplexes wie die Verbindungen 8, 18, 24, die gute elektrische Eigenschaften aufweisen, führen zu Polychelaten mit etwas schlechteren elektrischen Eigenschaften.

Bei den Polymeren ist eine andere Leitfähigkeit als bei den Monomeren zu erwarten, da eine veränderte Struktur vorliegt.

Röntgenaufnahmen z.B. des Polymeren aus 18 und $\text{Cu}(\text{AA})_2$ ergeben, daß die in der Schmelze hergestellten Polymeren starke kristalline Anteile enthalten. Arbeiten an Polyphthalocyaninen aus Tetracyanbenzol haben die Wichtigkeit der kristallinen Anteile für gute elektrische Eigenschaften der Polymeren gezeigt⁷⁵⁾.

Tabelle 6: Leitfähigkeiten einiger Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur hergestellt aus verschiedenen Tetracyanverbindungen und $\text{Cu}(\text{AA})_2$

Polymeres aus Tetracyanverb.	Kationen im Komplex K_1	Kationen im Komplex K_2	Molverh. Tetracyanverb.: $\text{Cu}(\text{AA})_2$	Hergestellt (Nachge-temper.) $(^\circ\text{C})$	Ausbeute (%)	Metall ber. (%)	Metall gef. (%)	$\sigma_{300}^{\circ\text{K}}$ $(\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$	ρ_c $(\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$	ΔE (eV)	$\frac{Q}{\mu\text{V/Grad}}$
3	Cu^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	2:1	220(240)	59	18,2	27,9Cu	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	0,26	+95
8	Cu^{2+}	H^+	1:1	220(240)	79		27,9Cu	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,25	
16	Cu^{2+}	Ag^+	2:1	300(300)	98	23,6	25,1Cu	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-2}$	0,39	
18	Cu^{2+}	Cu^{2+}	2:1	300(300)	41	15,5	15,2Cu	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,58	
			2:1	250(300)	64	36,1	36,3Cu	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,32	+51
			1:1	250(300)	53		37,1Cu	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,34	
			2:1 ^{xx}	300(300)	71	30,0	27,6Cu	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	0,13	+15
22	Cu^{2+}	Ni^{2+}	2:1	300(300)	88		37,2Cu	$1,9 \cdot 10^{-3}$	1,37	0,34	+29
			2:1	300(300)	11						
			2:1	320(320)	27			$2,1 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,60	

9	$\text{Ni}^{2+} [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	2:1	300(300)	68	6,1 11,3	15,8Cu 11,7Ni	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,27	
		1:1	300(300)	60		18,2Cu 11,4Ni	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,20	
		2:3	300(300)	98		21,0Cu 11,4Ni	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,04	+40
		2:1 ^{xx}	300(300)	77		12,1Cu 11,0Ni	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,32	
11	$\text{Fe}^{2+} [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	2:1	280(280)	94	6,2 10,8	8,6Cu 13,2Fe	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,33	+44
12	$\text{Fe}^{3+} [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	2:1	280(280)	91	7,2 12,6	8,6Cu 13,4Fe	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,39	+35
24	$\text{Ni}^{2+} \text{Cu}^{2+}$	2:1	300(300)	12						
		2:1	320(320)	91	22,0 13,5	22,5Cu 12,8Ni	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9,9 \cdot 10^{-1}$	0,34	+110
1		2:2,5	220(240)	63	36,1	30,4Cu	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	1,2	
42		2:1	300(300)	83	13,2	12,2Cu	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,60	

x berechnete Werte für das entsprechende Polymere der Struktur F

xx hergestellt in Anthracen

Bei dem Polychelat aus 18 und $\text{Cu}(\text{AA})_2$ wurde der Einfluß verschiedener Gasatmosphären untersucht. Die Auswertung der Meßergebnisse (Tab. 7) deutet auf einen Einfluß verschiedener Gase hin, da die elektrischen Eigenschaften unter Stickstoff etwas schlechter und unter Ammoniak etwas besser als unter Luft sind. Der Sauerstoff ist paramagnetisch, d.h., er besitzt ein nicht kompensiertes Spinnmoment, wodurch Einfluß bei Messungen an der Luft auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Substanz möglich ist^{14,16,69}). Der Sauerstoff wird, wie auch andere Untersuchungen an Phthalocyaninen zeigen, adsorbiert und die Rekombinationsrate, d.h., die Zahl der je Zeiteinheit aus dem angeregten, in den Grundzustand zurückkehrenden Ladungsträger, beeinflussen. Ammoniak müßte als Elektrendonator die elektrischen Eigenschaften im Vergleich zu Sauerstoff bei einem gleichen Leitfähigkeitsmechanismus erniedrigen. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit deutet aber darauf hin, daß das Ammoniak an anderer Stelle des Moleküles angreifen könnte.

Tabelle 7: Leitfähigkeitswerte des Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur aus 18 und Kupferacetylacetonat unter verschiedenen Gasen

Gas	$\varrho_{300^\circ\text{K}}$ $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ϱ_0 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	ΔE eV
Luft	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,34
N_2	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,36
NH_3	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,25

Ein Vergleich der elektrischen Eigenschaften der hier dargestellten phthalocyaninartigen Polymeren mit früher beschriebenen phthalocyaninartigen Polymeren zeigt, daß Leitfähigkeiten von $10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ kaum überschritten werden. Leitfähigkeiten von 10^{-2} scheinen für konjugierte und planare Polymere dieser Art maximal zu sein. Höhere Leitfähigkeiten können dann

höchstens bei Pyrolyseprodukten oder charge-transfer-Komplexen beobachtet werden¹¹⁻¹⁶⁾.

Kompensationseffekt

Der Kompensationseffekt beschreibt den Zusammenhang zwischen $\log \sigma_{300^\circ\text{K}}$ und ΔE oder $\log \sigma_0$ und ΔE . In Abb. 9 ist der $\log \sigma_{300^\circ\text{K}}$ gegen ΔE aufgetragen worden. Man erkennt, daß mit besserer Leitfähigkeit die Aktivierungsenergie kleiner wird.

Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit der hier beschriebenen Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur wurde im Druckbereich von 500-3000 kp/cm^2 überprüft. Bei allen Substanzen zeigt sich in dem angegebenen Bereich eine reproduzierbare Zunahme der Leitfähigkeit von ca. einer viertel Zehnerpotenz. Bei schlecht leitenden Substanzen ist diese Änderung der Leitfähigkeit mit dem Druck ähnlich wie bei gut leitenden Substanzen.

Stromspannungscharakteristik

Die Untersuchung der Stromspannungscharakteristik wurde wie beschrieben durchgeführt. Hier soll nur erwähnt werden, daß bei den Polymeren oberhalb einer bestimmten Feldstärke von teilweise schon 5×10^2 V/cm eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz auftritt. Das wird auf eine überproportionale Bildung von Ladungsträgern im Polymeren zurückzuführen sein.

Thermospannung

Bei einigen Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur haben wir im Temperaturbereich von 20 bis 80°C die differentielle und integrale Thermospannung aufgenommen. Die Messung wurde wie beschrieben ausgeführt⁵⁰⁾. Die Werte der Thermospannung sind in der Tabelle 6 aufgeführt. Die Polymeren sind p-Leiter, so daß auf eine Defektelektronenleitung geschlossen werden kann. Die Thermospannungen sind meist fast temperaturunabhängig.

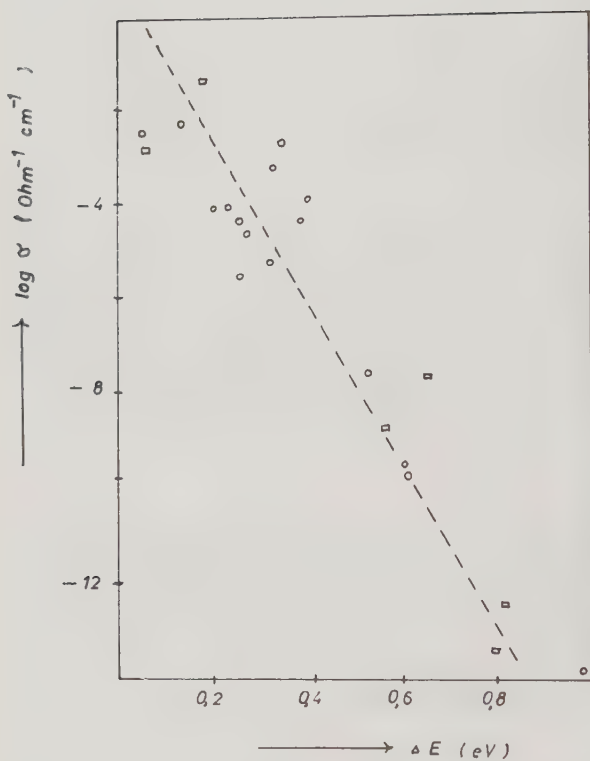


Abb. 9. Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit (300°K) und der Aktivierungsenergie bei den phthalocyaninartigen Polymeren ○ und triazinartigen Polymeren ◻

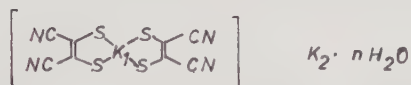
5.2. Polymere mit triazinartiger Struktur

Einige Tetracyanverbindungen wurden in Polymere mit triazinartiger Struktur überführt.

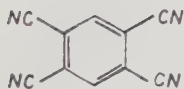
Nitrile können unter Trimerisierung zu symmetrischen Triazinen umgesetzt werden^{76,77)}. Diese Reaktion wurde vereinzelt zur Synthese von Polymeren aus Nitrilen verwendet⁷⁸⁻⁸⁰⁾.

5.2.1. Darstellung und Eigenschaften der Polymeren

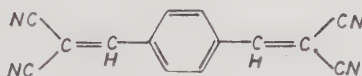
Zur Darstellung der Polymeren wurden Tetracyanbenzol (43) und die Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze 3 und 18 in Chinolin unter Stickstoff erhitzt (Tab. 8). Außerdem wurden noch einige Verbindungen, die zwei der vier Nitrilgruppen am gleichen Kohlenstoffatom enthalten, in Chinolin in triazinartige Polymere umgesetzt: 1,4-Bis(2,2-dicyanvinyl)benzol (44) und das von uns neu dargestellte 1,4-Bis[3,3-dicyan-1-azapropen-(2)-yl-(1)benzol] (45). Die dunkelgefärbten Polymeren können durch Extraktion mit Pyridin und Aceton gereinigt werden.



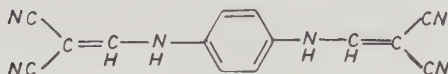
	K_1	K_2	n
3	Cu^{2+}	$[N(CH_3)_4]^+ \quad 2$	0
18	Cu^{2+}	Cu^{2+}	1



43



44



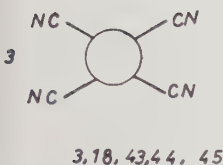
45

Die Reaktion von Nitrilen in Gegenwart von Alkalien führt in einer bekannten Reaktion zu den 1, 3, 5,-Triazinen^{76,77)}. Organische Substanzen, die mehr als eine Nitrilgruppe im Molekül tragen, ergeben bei dieser Umsetzung Polymere⁷⁷⁻⁸⁰⁾. Bei den hier eingesetzten Nitrilen 3, 18, 43, 44 und 45 kann ein ähnlicher Reaktionsverlauf angenommen werden. Es ist nicht auszuschließen, daß neben der Triazinbildung andere Reaktionen der Nitrilgruppe ablaufen können. So steht die Polymerisation der Nitrilgruppen als weitere Möglichkeit eines Reaktionsablaufes zur Diskussion. Eine Polymerisation der Nitrilgruppe wurde bisher nur durch vorherige Aktivierung über einen Metallkomplex z.B. der Form $R-C\equiv N \cdot ZnCl_2$ beobachtet⁸¹⁾. Daher kann - auch nach Auswertung der IR-Spektren - eine Trimerisierung der Nitrilgruppen als vorherrschender Reaktionsablauf angenommen werden, die im Strukturbild G idealisiert aufgezeichnet ist.

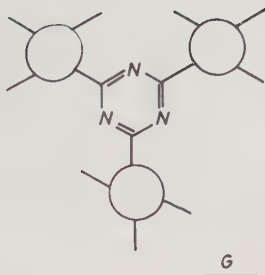
Die Analysenergebnisse einiger der triazinartigen Polymeren sind in der Tab. 18 auf Seite 94 angegeben. Die meist etwas zu niedrigen C und N und zu hohen H Werte lassen vermuten, daß etwas H_2O im Polymeren angelagert ist, was auch in den IR-Spektren zum Ausdruck kommt.

Die triazinartigen Polymeren sind ebenfalls wie die phthalocyaninartigen Polymeren an der Luft oxydabel, so daß bei dem Polymeren aus 45 beim Erhitzen auf $300^\circ C$ nach 15 Stunden ein Gewichtsverlust von 19 % auftritt.

Bei dem bekannten triazinartigen Polymeren aus Tetracyanbenzol⁷⁸⁾ wurden hier folgende Banden im IR-Spektrum beobachtet: kleine Restbande bei $4,52 \mu$, Banden bei $6,25$, $6,62$, $7,03$, $7,65$, $8,52$, $9,90$, $12,0 \mu$. Die IR-Spektren der anderen hier neu dargestellten triazinartigen Polymeren weisen auch diese Banden auf. Bei den triazinartigen Polymeren aus 44 und 45 ist die Bande bei $3,4 \mu$ den CH-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die Banden, die man bei jedem Polymeren bei $6,5 - 7,0 \mu$ und $11,5 - 13,0 \mu$ beobachtet, treten auch als charakteristische Banden bei monomeren Triazinen auf¹⁰⁰⁾. Diese Banden werden bei polymeren Phthalocyaninen⁵⁰⁾ und polymeren Nitrilen⁸¹⁾ nicht beobachtet.



Chindin →



5.2.2. Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften dieser Polymeren sind in der Tabelle 8 aufgeführt. Aus Tetracyanverbindungen, die jeweils zwei der vier Nitrilgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen tragen, wie 3, 18, 43 werden Polymere mit guten elektrischen Eigenschaften erhalten. Die elektrischen Eigenschaften der aus Tetracyanverbindungen, die jeweils zwei der vier Nitrilgruppen am gleichen Kohlenstoffatom enthalten wie 44, 45, hergestellten Polymeren haben schlechtere elektrische Eigenschaften, obwohl die sehr ähnlichen IR-Spektren einen den anderen Tetracyanverbindungen analogen Reaktionsverlauf erkennen lassen.

Bei den Polymeren aus 18 wurde der Einfluß anderer Gasatmosphären auf die Leitfähigkeit untersucht (Tab. 9). Dabei fällt auf, daß im Vergleich zu Messungen unter Stickstoff die elektrischen Eigenschaften unter Sauerstoff besser und unter Ammoniak schlechter sind. Auf die Rolle des Sauerstoffs als Elektronenakzeptor und des Ammoniaks als Elektronendonator wurde bei den phthalocyaninartigen Polymeren hingewiesen.

Tabelle 8: Leitfähigkeiten der Polymeren mit triazinartiger Struktur hergestellt aus verschiedenen Tetracyanverbindungen in Chinolin.

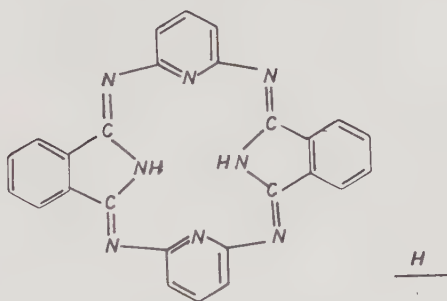
Polymere aus Tetra- cyanver- bindung	Ausbeute (%)	$\sigma_{300^{\circ}\text{K}}$ ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)
3	98	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-1}$	0,03
18	76	$3,9 \cdot 10^{-2}$	1,0	0,17
43	87	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,65
44	98	$4,7 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,80
45	96	$3,9 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,82

Tabelle 9: Leitfähigkeitswerte des Polymeren mit triazinartiger Struktur aus 18 unter verschiedenen Gasen

Gas	$\sigma_{300^{\circ}\text{K}}$ ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)
Luft	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,04
N_2	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,06
NH_3	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$	0,16

5.3. Polymere mit hemiporphyrizinartiger Struktur

1952 beschrieben LINSTEAD und ELVIDGE die Synthese von makrocyclischen Verbindungen, die in ihrer Struktur den Phthalocyaninen ähnlich sind⁸²⁻⁸⁵). 1,3-Diiminoisoindolenin wurde mit Diaminen der aromatischen und heterocyclischen Reihe umgesetzt, wobei sich unter Ammoniakabspaltung ein makrocyclisches System (H) bildete, das Übergangsmetallkomplexe geben kann. Der planare Makrocyclus wird als Tetraazadiarylendiisoindolenin oder Hemiporphyrazin bezeichnet. Eine russische Arbeit^{86,87}) und ein amerikanisches Patent⁸⁸), das über die Umsetzung von o-Dinitrilen wie o-Phthalodinitril mit Diaminen berichtet, ergänzen die Arbeiten von LINSTEAD.



In dieser Arbeit wurden einige der in Kapitel 4 beschriebenen Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze C und noch einige andere Tetracyanverbindungen mit Diaminen der aromatischen und heterocyclischen Reihe zu Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur umgesetzt. Polymere dieser Struktur sind bisher nicht bekannt gewesen.

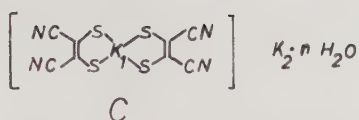
Wir haben über diese Gruppe von Polymeren am 13.6.67 in Löwen auf der I.U.P.C.-Tagung und am 18.9.67 in Berlin auf der GDCh-Hauptversammlung vorgetragen. Etwas später erschienen zwei Kurzmittenlungen aus einem anderen Arbeitskreis, der sich mit der Synthese ähnlicher Polymerer beschäftigt⁸⁹).

5.3.1. Darstellung der Polymeren mit hemiporphyrazin-artiger Struktur

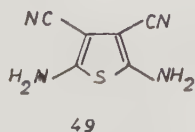
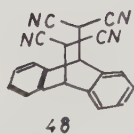
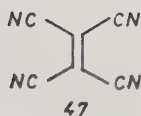
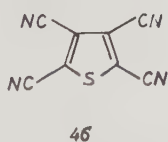
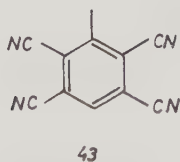
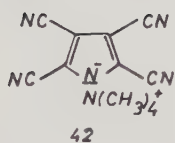
Zur Darstellung der monomeren Hemiporphyrazine wird o-Phthalodinitril mit einem Diamin in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Glykol erhitzt⁸⁸⁾. Die Reaktion verläuft unter NH_3 -Abspaltung, und es scheidet sich ein gefärbtes Produkt aus, dem die Struktur H zukommt. Für die Synthese der Polymeren wurden Tetracyanverbindungen wie Tetracyanbenzol (43), Tetracyanthiophen (46) und Tetracyanäthylen (47) mit 2,6-Diaminopyridin oder teilweise auch mit p-Phenylendiamin in hochsiedenden Lösungsmitteln oder in der Schmelze zur Reaktion geführt. Da die Polymeren aus der Schmelze bessere elektrische Eigenschaften aufweisen, wurden die anderen Tetracyanverbindungen 42, 48^{71,74)} und die Komplexe C mit vier Nitrilgruppen 3, 8, 9, 11, 12, 18, 22, 24 in der Schmelze umgesetzt. Die Reaktion in der Schmelze verläuft bei 200-300°C als Polykondensation unter Ammoniakabspaltung mit guter Ausbeute (Tab. 10, 11). In hochsiedenden Lösungsmitteln wurden die Reaktionskomponenten Tetracyanverbindung und Diamin bis zum Ende der Ammoniakentwicklung erhitzt (Tab. 10). Die dunkelgefärbten Polymeren wurden durch Extraktion im Soxhlet mit Pyridin und Aceton gereinigt und über P_2O_5 im Vakuum gut getrocknet.

Tetracyanbenzol (43) ist ein starker Elektronenakzeptor. Daher bilden sich primär bei der Synthese der Polymeren die tiefblau oder tiefrot gefärbten charge-transfer-Komplexe des Tetracyanbenzols mit 2,6-Diaminopyridin oder p-Phenylendiamin. Die C-T-Komplexe liegen bei der Reaktion in der Schmelze dann fest vor und können erst bei Temperaturen von 350°C, also höheren Temperaturen wie bei den anderen Tetracyanverbindungen, in einer Sekundärreaktion zu Polymeren reagieren. In einem hochsiedenden Lösungsmittel bilden sich auch erst die intensiv gefärbten charge-transfer-Komplexe, die sich aber etwas lösen und sich aus der Lösung heraus dann zu Polymeren umsetzen. Eine auf den Reaktionsverlauf so einflußreiche charge-transfer-Komplexbildung wurde bei den anderen Tetracyanverbindungen nicht beobachtet.

Bei den Polymeren des Tetracyanthiophens (46) wurde eine nachträgliche Metallierung mit CuCl_2 in Dimethylformamid durchge-



	K_1	K_2	n
3	Cu^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	0
8	Cu^{2+}	H_2	2
9	Ni^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	0
11	Fe^{2+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+_2$	0
12	Fe^{3+}	$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$	0
18	Cu^{2+}	Cu^{2+}	2
22	Cu^{2+}	Ni^{2+}	2
24	Ni^{2+}	Cu^{2+}	2



führt (Tab. 10). Zum Vergleich dazu ist auch eine gleichzeitige Metallierung bei der Durchführung der Polykondensation vorgenommen worden. Dazu wurden die Verbindungen 18 und 24 mit Diaminopyridin und Kupferacetylacetonat in der Schmelze umgesetzt (Tab. 11).

Im 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen (49)⁹¹⁾ liegt eine Verbindung vor, die gleichzeitig zwei Nitrilgruppen in o-Stellung und zwei Aminogruppen in m- oder p-Stellung aufweist. Das Erhitzen dieser Verbindung auf 250-300°C führt unter Ammoniakabspaltung in einer Polyselbstkondensation zu einem dunkelgefärbten Polymeren. Die Kondensation wurde auch in Gegenwart von Kupfer-II-chlorid durchgeführt (Tab. 10).

Im experimentellen Teil sind einige Beispiele zur Darstellung der Polymeren angegeben. Die Angaben in den Tab. 10 und 11 führen die Reaktionsbedingungen zur Synthese aller Polymeren an. In den Tabellen 11 auf Seite 68 und 19 auf Seite 98 sind die Analysenergebnisse aufgeführt.

5.3.2. Struktur und Eigenschaften der Polymeren

Bei den monomeren Hemiporphyrzinen der Struktur H ergibt sich für das Molverhältnis der Reaktionspartner o-Phthalodinitril und 2,6-Diaminopyridin ein Wert von 1:1. Um zu Polymeren mit hemiporphyrzinentartiger Struktur zu gelangen, müssen die Reaktionspartner Tetracyanverbindung und Diaminoverbindung im Molverhältnis 1:2 eingesetzt werden. Die Analysenergebnisse der Polymeren in den Tabellen 11 (S. 68) und 19 (S. 98) ergeben, daß die gefundenen Werte für C, H, N und Metall den theoretischen Werten gut entsprechen, die für ein entsprechendes Polymeres mit hemiporphyrzinentartiger Struktur J berechnet wurden. Die Reaktion von Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (18) und 2,6-Diaminopyridin wurde außer im Molverhältnis 1:2 auch in den Molverhältnissen 1:1 und 1:3 durchgeführt. Ein Überschuß des Diamins führt zu einem Polymeren, das nach Aussage der Kupferanalyse ebenfalls eine hemiporphyrzinentartige Struktur haben müßte (Tab. 11, S. 68). Ein Überschuß der Tetracyanverbindung bei der Reaktion ergibt dagegen ein Polymeres, welches nach Auswertung der Kupferanalyse 6 % mehr

Kupfer enthält als das entsprechende Polymere mit hemiporphyr-
azinartiger Struktur. Hier ist demnach eine andere Struktur
im Polymeren denkbar. Möglich könnte eine lineare Struktur K
sein. Monomere mit der entsprechenden Struktureinheit wurden
durch Umsetzung von 2,6-Diaminopyridin mit einem Überschuß von
o-Phthalodinitril hergestellt.

Da die Umsetzung zu Polymeren unter Ammoniakabspaltung ver-
läuft, können andere mögliche Reaktionen der Nitrilgruppe wie
eine Trimerisierung der Nitrilgruppen unter Triazinbildung,
eine Polymerisation der Nitrilgruppen zu $\text{-}\overset{|}{\text{C}}\text{=N-}$ Einheiten und
eine Phthalocyaninbildung weitgehend ausgeschlossen werden.

Auch die Untersuchung der IR-Spektren ergibt, daß die Tetra-
cyanverbindungen und die Diamine sich zu Polymeren mit hemi-
porphyrazinartiger Struktur umsetzen. Fast alle Banden, die
im Spektrum des Monomeren der Struktur H (hergestellt aus o-
Phthalodinitril und 2,6-Diaminopyridin) beobachtet werden,
tauchen auch im Spektrum des Polymeren aus Tetracyanbenzol und
2,5-Diaminopyridin auf.

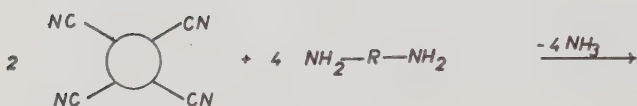
Das monomere Hemiporphyrazin weist folgende Banden auf:
2,89 3,25 6,00 6,36 6,48 6,81 7,00 7,35 7,75 8,12
8,45 8,70 9,11 9,72 10,20 11,30 12,22 12,95 13,70
14,48 14,98 μ .

Bei den Polymeren aus Tetracyanbenzol und Diaminopyridin
hergestellt im Molverhältnis 1:2 werden folgende Banden be-
obachtet: eine sehr kleine Bande bei 4,48, Banden bei 6,02
6,11 6,37 6,50 6,88 7,02 7,61 7,88 8,14 8,50 8,71
9,66 10,20 11,00 12,30 13,70 14,45 μ .

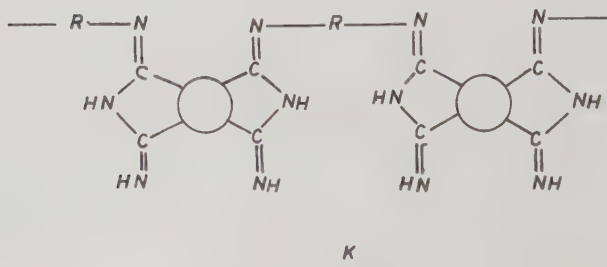
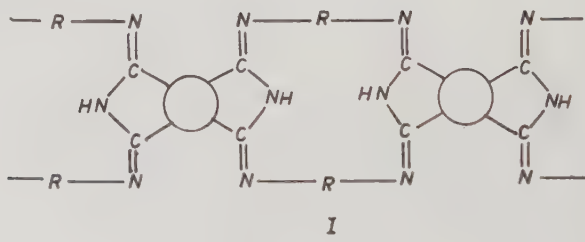
Eine kleine Restbande bei 4,48 μ weist im Polymeren auf nicht
umgesetzte Anteile der Nitrilgruppe hin, während die Bande bei
6,1 μ für die Konjugation um $\text{-}\overset{|}{\text{C}}\text{=}\overset{|}{\text{C}}\text{-}$ und $\text{-}\overset{|}{\text{C}}\text{=N-}$ im Polymeren ver-
antwortlich sein dürfte. Die Banden im IR-Spektrum der Poly-
meren sind im Vergleich zu denen der Monomeren nicht so scharf
ausgeprägt. Die Banden für ein Polymeres aus einem hochsieden-
den Lösungsmittel und aus der Schmelze unterscheiden sich in
ihrer Lage nicht. Die Banden für die Polymeren aus der Schmelze
sind nur schwächer ausgeprägt und deuten auf einen größeren
Vernetzungsgrad hin. Auch in den Spektren der anderen Polymeren,

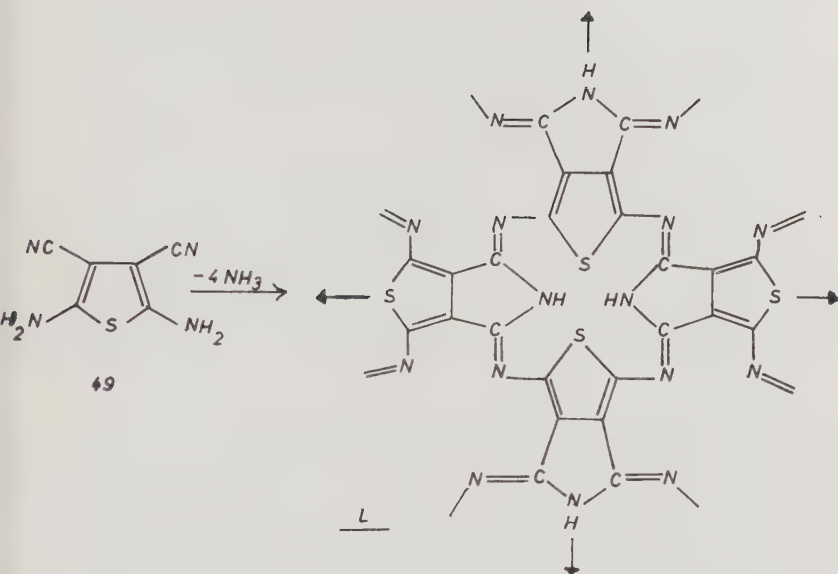
bei denen eine hemiporphyrizinartige Struktur erwartet wird, tauchen immer wieder gleiche charakteristische Banden bei ca. z.B. 6,2 6,8 8,8 12,2 μ auf. Die Spektren der Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur unterscheiden sich daher von denen der Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur und triazinartiger Struktur.

Die Struktur I der Polymeren wurde idealisiert dargestellt.



3, 8, 9, 11, 12, 18, 22, 24,
42, 43, 46, 47, 48





Bekannt ist die Reaktion von Tetracyanäthylen (47) mit primären Aminen, wobei in Lösung unter Cyanwasserstoffabspaltung N-Tricyanvinylamine entstehen⁹⁰⁾. In der Schmelze wurde hier keine Tricyanvinylierung bei der Umsetzung von Tetracyanäthylen mit 2,6-Diaminopyridin oder p-Phenylendiamin beobachtet. Es erfolgte unter Ammoniakabspaltung die Umsetzung zu einem Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur. Die Analysenergebnisse (Tab. 19, S. 98) entsprechen daher den Werten, die für die Zusammensetzung des entsprechenden Polymeren berechnet wurden.

Aus den Werten der Analyse des Polymeren, welches aus dem Diels-Alder-Produkt von Tetracyanäthylen mit Anthracen (Verbindung 48) und 2,6-Diaminopyridin hergestellt wurde, geht hervor, daß

neben der Polykondensation eine Abspaltung des Anthracens eintritt. Die Analysenwerte dieses Polymeren entsprechen daher den Analysenwerten des Polymeren aus Tetracyanäthylen (47) und Diaminopyridin (Tab. 19, S. 98).

Das Polymere aus Tetracyanthiophen (46) und 2,6-Diaminopyridin hat nach einer nachträglichen Metallierung 7,8 % der theoretisch möglichen Kupfermenge von 14,7 % aufgenommen (Tab. 10). Mit dem Polymeren aus Tetracyanthiophen und p-Phenylendiamin hat dagegen sehr wenig Cu^{2+} reagiert (Tab. 10). Das steht in Einklang mit Ergebnissen an monomeren Hemiporphyrzinen, wonach durch die Stickstoffatome des Pyridinringes Tetraoordination erreicht wird, was bei dem p-Phenylendiamin enthaltenen Makrocyclus nicht möglich ist⁸²⁻⁸⁵). Die geringen aufgenommenen Kupfermengen könnten als Verunreinigung im Polymeren vorliegen oder auf den Einbau in geringfügig vorhandene Phthalocyanineinheiten zurückgeführt werden.

Dem Polymeren aus 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen (49) kann nach Auswertung der Analysenergebnisse (Tab. 19, S. 98) und der IR-Spektren ebenfalls eine hemiporphyrzinentartige Struktur zugeordnet werden, die hier idealisiert aufgezeichnet ist.

Die in der Schmelze und in den Lösungsmitteln hergestellten Polymeren mit hemiporphyrzinentartiger Struktur sind dunkelbraun bis schwarz gefärbt, unschmelzbar und unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Die Polymeren mit hemiporphyrzinentartiger Struktur sind an der Luft bis ca. 350°C stabil. So tritt z.B. bei dem Polymeren aus Tetracyanbenzol und 2,5-Diaminopyridin bei 400°C nach 14 Stunden ein Gewichtsverlust von 53 % auf. Endprodukte des thermischen Abbaus an der Luft sind bei den schwefelhaltigen Verbindungen, die Schwermetalle enthalten, die Metallsulfate. Aus dem Rückstand wurde jeweils der Metallgehalt der Polymeren bestimmt.

5.3.3. Meßergebnisse

5.3.3.1. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der spröden und unschmelzbaren Polymeren mit hemiporphyrzinentartiger Struktur wurde an gepreßten Pulvern in der beschriebenen

Weise durchgeführt (Kapitel 3.2.1.). Die Auswertung der Meßergebnisse ergibt die in den Tab. 10 und 11 angeführten Werte. Die Leitfähigkeiten der Polymeren liegen zwischen $7,1 \cdot 10^{-3}$ und $2,4 \cdot 10^{-13} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie kann so niedrige Werte wie 0,02 eV erreichen. Hier kann ebenfalls von einer elektronischen Leitfähigkeit in allen Polymeren gesprochen werden, weil die im Kapitel 4.3.1. dieser Arbeit aufgeführten Bedingungen für eine elektronische Leitfähigkeit erfüllt werden.

Von den in dieser Arbeit hergestellten Polymeren mit hemiporphyrinartiger Struktur sind Halbleitereigenschaften zu erwarten, da nach POHL⁹⁴⁾ eine Ekakonjugation besteht, d.h., es liegen größere planare Einheiten vor. Beim Vergleich der Leitfähigkeiten der monomeren Hemiporphyrazine aus o-Phthalodinitril und Diaminopyridin mit den Polymeren aus Tetracyanbenzol und dem gleichen Diamin fällt auf, daß die Leitfähigkeiten der Polymeren besser liegen (Tab. 10). Es wird durch die Polykondensation eine Erhöhung des Konjugationsgrades zu einem im Idealfall koplanaren System und damit eine Verminderung der Molekülabstände erreicht. Das ist auch beim Vergleich der Leitfähigkeiten der monomeren und polymeren Phthalocyanine zu beobachten. Die in der Schmelze hergestellten Polymeren enthalten kristalline Anteile, während die in Lösungsmitteln hergestellten Polymeren amorph sind, wie Röntgenstrukturuntersuchungen an Polymeren aus Tetracyanbenzol und Diaminopyridin es zeigen. Die kristallinen Anteile in diesen Polymeren bewirken eine bessere Leitfähigkeit (Tab. 10). Die Übergangsbedingungen der Ladungsträger sind bei kristallinen Proben (höherer Ordnungsgrad) besser. Darauf wurde bei anderen Polymeren hingewiesen^{16,75)}.

Die Polymeren, die mit p-Phenylendiamin als Diaminkomponente hergestellt wurden, zeigen schlechtere Leitfähigkeiten als die Polymeren mit 2,6-Diaminopyridin (Tab. 10).

Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der Polymeren aus den Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salzen 3, 8, 9, 11, 12, 18, 22, 24 mit Diaminopyridin sind in der Tab. 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Leitfähigkeiten einiger Polymeren mit hemiporphyrinartiger Struktur aus verschiedenen Komplexen C mit 2,6-Diaminopyridin (DP)

Polymere aus Tetracyan- verb.	Kationen im Komplex K_1	Molverh. Tetra- cyanverb.: DP	Hergestellt (Nachge- tempert) (°C)	Aus- beute (%)	Metall ^x ber. (%)	Metall gef. (%)	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ζ ($\Omega \text{cm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ϵE (eV)	μ_Q ($\mu V/\text{Grad}$)
3	$\text{Cu}^{2+} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+$	1:2	210 (240)	76	9,4	10,8Cu	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,33	+231
8	$\text{Cu}^{2+} \text{H}^+$	1:2	275 (275)	94	12,0	13,8Cu	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,45	
9	$\text{Ni}^{2+} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+$	1:2	275 (275)	67	8,8	9,9Ni	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	0,27	+116
11	$\text{Fe}^{2+} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+$	1:2	275 (275)	81	8,4	9,3Fe	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0,46	
12	$\text{Fe}^{3+} \left[\text{N}(\text{CH}_3)_4 \right]^+$	1:2	275 (275)	84	9,4	10,9Fe	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	0,56	
18	$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}^{2+}$	1:2	275 (275)	83	21,5	22,8Cu	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,31	+59

Polymeres aus Tetracyan- verb.	Kationen im Komplex K_1	Kationen im Komplex K_2	Molverh. Tetra- cyanverb.: Dp	Hergestellt (Nachge- tempert) (°C)	Aus- beute (%)	Metall ^x ber. (%)	Metall gef. (%)	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_o ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	$\frac{Q}{\mu V/Grad}$
18	$\text{Cu}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$		1:2	275 (275)	89			$4,5 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	0,37	
18	$\text{Cu}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$		1:1	275 (275)	91			$6,0 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,33	
18	$\text{Cu}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$		1:3	275 (275)	90		27,9Cu	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,34	
18	$\text{Cu}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$		1:2:1 (mit $\text{Cu}(\text{AA})_2$)	275 (275)	83	25,5	22,9Cu	$7,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,38	
22	$\text{Cu}^{2+} \text{ Ni}^{2+}$		1:2	275 (275)	95	9,4 10,1	9,9Ni 10,8Cu	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,27	+113
24	$\text{Ni}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$		1:2	275 (275)	89	9,9 10,8	11,9Ni 12,8Cu	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,33	+150
24	$\text{Ni}^{2+} \text{ Cu}^{2+}$		1:2:1 (mit $\text{Cu}(\text{AA})_2$)	275 (275)	86			$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	0,31	

x berechnet für das entsprechende Polymere der Struktur I

Tabelle 10: Leitfähigkeiten einiger Modellsubstanzen und Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur

Polymeres aus: Tetracyan- Diamino- verbindung verbind. (Molverhältnis 1:2)		Hergestellt (Nachge- tempert) (°C)	Aus- beu- te (%)	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	ΔE (eV)	$\frac{Q}{\mu V/Grad}$
o-Phthalodinitril	DP	in Trichlorbenzol		$6,2 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	0,64	
Cu-chelat von H		in DMF		$1,1 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	1,13	
43	DP	275 (300)	48	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,77	
43	DB	275 (300)	29	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,82	
43	DP	350 (350)	87	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	0,47	
43	DB	350 (350)	86	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	0,78	
42	DP	300 (300)	74	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,85	
46	DP	200 (250)	86	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,49	
Polymeres mit CuCl_2 umgesetzt		in DMF	7,8 Cu	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,60	
46	DB	200 (250)	92	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,54	
Polymeres mit CuCl_2 umgesetzt		in DMF	2,9 Cu	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,76	
46	DB	in Glykol	72	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,69	
47	DP	210 (250)	87	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,51	
47	DB	210 (250)	73	$7,2 \cdot 10^{-14}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	1,05	
48	DP	275 (300)	61	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,54	
49		250 (250)	94	$7,1 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,36	+425
49 mit CuCl_2 2:1 umgesetzt		250 (250)	95	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,02	+ 6,6

x DP = 2,6-Diaminopyridin, DB = p-Phenylendiamin
 xx Cu gef. 17,8 (ber. 17,7)

Das Polymere aus der Verbindung 18 und Diaminopyridin wurde dreimal hergestellt. Aus der Tab. 11 geht hervor, daß die Leitfähigkeiten recht gut reproduzierbar sind. Beim Vergleich der Leitfähigkeitswerte der Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur aus den Komplexen C untereinander fällt auf, daß dem äußeren Kation K_2 , das als Gegenion an den Komplexen C sitzt, kein großer Einfluß zukommt (Tab. 11). Bei den monomeren Komplexen C wurde festgestellt, daß die Leitfähigkeiten von den äußeren Kationen stark beeinflußt werden. Die chelatartig gebundenen Kationen K_1 wie Kupfer und Nickel beeinflussen die Leitfähigkeiten der Polymeren stärker.

Der Vergleich der Leitfähigkeiten der monomeren Komplexe C mit 4 Nitrilgruppen mit den aus ihnen hergestellten phthalocyaninartigen, triazinartigen und hemiporphyrizinartigen Polymeren zeigt, daß die elektrischen Eigenschaften der monomeren Komplexe wie erwartet anders als die der Polymeren sind. Wir haben bereits darauf hingewiesen (Kapitel 5.1.3.), daß in den Polymeren eine andere Struktur und andere Bindungsverhältnisse vorliegen und daher unterschiedliche Leitfähigkeiten resultieren. In den monomeren Komplexen der Struktur C mit äußeren Metallkationen, die gute Leitfähigkeiten bis zu $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und niedrige Aktivierungsenergien bis zu 0,05 eV aufweisen, wird in den planaren Anionen ein guter Leitungstransport möglich sein, während der intermolekulare Ladungstransport durch die Wahl der äußeren Kationen K_2 im Kristallgitter bedingt wird. In den koplanaren Polymeren sind andere Voraussetzungen zum Ladungstransport gegeben: die Struktur der Polymeren, der Umfang der konjugierten Einheit bestimmen hier den intramolekularen Ladungstransport, und die charge-transfer-Wechselwirkung zwischen kristallinen Einheiten des polymeren Netzwerkes und der Kettenenden beeinflussen nach gegenwärtigen Vorstellungen den intermolekularen Ladungstransport¹⁶⁾. Daher ist einzusehen, daß die elektrischen Eigenschaften der Monomeren und verschiedenen Polymeren unterschiedlich sein müssen und nur durch Zufall gleich sein können.

Ein Vergleich der elektrischen Eigenschaften der monomeren und polymeren Hemiporphyrazine mit denen der strukturell verwandten monomeren und polymeren Phthalocyanine läßt erkennen,

daß die elektrischen Eigenschaften der Hemiporphyrazine schlechter sind: monomere Phthalocyanine $\sigma \sim 10^{-10} - 10^{-14}$; monomere Hemiporphyrazine $\sigma \sim 10^{-14} - 10^{-15}$; polymere Phthalocyanine $\sigma \sim 10^{-2} - 10^{-4}$; polymere Hemiporphyrazine $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei den Phthalocyaninen liegt ein innerer Ring von 8 C- und 8 N-Atomen vor, die ein Resonanzsystem alternierender Einfach- und Doppelbindungen darstellen. Die 4 N-Atome der Isoindoleninringe sind gleichwertig. Spektraluntersuchungen haben ergeben, daß die N-Atome des Pyridinringes im Hemiporphyrzinsystem weitgehend ihren Charakter behalten und somit das Hemiporphyrzinsystem weniger aromatischen Charakter hat als das Phthalocyaninsystem⁸⁵⁾. Daher ist es verständlich, daß der Ringstrom in den Phthalocyaninen größer als in den Hemiporphyrzinen ist⁸⁵⁾ und somit ihre Leitfähigkeiten besser sein werden. Bei einigen Polymeren aus Tetracyanthiophen (46) und Diaminoverbindungen wurde eine nachträgliche Metallierung durchgeführt. Die elektrischen Eigenschaften der nachträglich metallierten Polymeren sind schlechter als die ihrer unmetallierten Ausgangsprodukte (Tab. 11). Eine Metallierung bei der Durchführung der Polykondensation führt zu keiner bemerkenswerten Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wie aus den Werten der Polymeren aus den Verbindungen 18 oder 24 mit Diaminopyridin und Kupferacetylacetonat zu ersehen ist (Tab. 11). Die Metallatome im Hemiporphyrzinsystem haben offensichtlich keinen entscheidenden Einfluß auf die Leitfähigkeit. Auf den Einfluß verschiedener Metalle bei den polymeren Phthalocyaninen wurde bereits hingewiesen⁵⁰⁾.

Das Polymere aus 18 und Diaminopyridin wurde unter verschiedenen Gasatmosphären untersucht (Tab. 12). Die elektrischen Eigenschaften unter Stickstoff und Ammoniak sind schlechter als unter Luft. In den Kapiteln 4.3.1., 5.1.3. und 5.2.2. wurde das Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) und die aus ihm hergestellten Polymeren mit phthalocyaninartiger und triazinartiger Struktur auch unter Luft, N_2 und NH_3 untersucht. Eine Gegenüberstellung der Werte der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien ist in der Tab. 12 angegeben. Danach findet man lediglich bei den phthalocyaninartigen Polymeren unter Ammoniak bessere elektrische Eigenschaften als unter Stickstoff. Dieses Ergebnis wurde bereits im Kapitel 5.1.2. diskutiert. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die

Meßergebnisse lediglich qualitative Aussagen geben können, da auch nach dem Evakuieren und Ausheizen bei 100°C in den Proben noch Sauerstoff adsorbiert sein kann.

Aufnahme und Auswertung eines ESR-Spektrums des Polymeren aus Tetracyanbenzol und 2,6-Diaminopyridin ergibt 2×10^{19} Spins pro Gramm (Lorentz-Kurve). Bei dem Polymeren aus Tetracyanbenzol und p-Phenylendiamin wurden 4×10^{19} Spins pro Gramm (Lorentz-Kurve) gefunden. Auf eine Zusammenfassung, die Ergebnisse von ESR-Aufnahmen bei Polymeren diskutiert, soll hingewiesen werden¹⁶⁾.

5.3.3.2. Kompensationseffekt

In verschiedenen Arbeiten wurde darauf hingewiesen, daß mit besserer Leitfähigkeit ($\sigma_{300^\circ\text{K}}$, σ_0) die Aktivierungsenergie ΔE abnimmt^{50,53-55,58-61)}. Für die hemiporphyrizinartigen Polymeren ist dieser Zusammenhang zwischen $\sigma_{300^\circ\text{K}}$ und ΔE in Abb.10 veranschaulicht (s. auch Kapitel 4.3.2. und 5.1.3.). Ein Vergleich der Geraden mit den in den Abb. 6 und 9 dieser Arbeit veranschaulichten Zusammenhängen läßt erkennen, daß für verschiedene Substanzklassen Geraden mit verschiedener Neigung existieren. Darauf ist schon anderweitig hingewiesen worden. Die Auswertung der Geraden führt zu folgender Beziehung:

$$\log \sigma = \alpha \cdot E + \log \beta$$

α bedeutet die Steigung der Geraden und β den Schnittpunkt mit der $\log \sigma$ -Achse. Die Werte für α und β der monomeren Komplexe C und der Polymeren mit phthalocyaninartiger und hemiporphyrizinartiger Struktur sind in der Tab. 13 aufgeführt. Auch die Werte der früher dargestellten phthalocyaninartigen Polymeren⁵⁰⁾ fügen sich in den Zusammenhang für die hier neu dargestellten phthalocyaninartigen Polymeren. Man kann annehmen, daß in bestimmten Substanzklassen ähnliche Voraussetzungen zum inter- und intramolekularen Ladungstransport gegeben sind, so daß bestimmte Werte für α und β existieren können.

Tabelle 12: Leitfähigkeiten des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) und seiner Polymeren unter verschiedenen Gasen

Verbindung	Luft		Stickstoff		Ammoniak	
	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma\%$ ($\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma\%$ ($\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{300^\circ K}$ ($\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma\%$ ($\Omega\text{cm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
		ΔE (eV)		ΔE (eV)		ΔE (eV)
18	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$0,34$	$0,36$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
Phthalocyanin-artiges Polymeres aus 18 und $\text{Cu}(\text{AA})_2$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$0,34$	$0,36$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Triazinartiges Polymeres aus 18	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$0,04$	$0,06$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
Hemiporphyrinartiges Polymeres aus 18 und 2,6-Diaminopyridin	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$0,31$	$0,37$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
						$0,40$

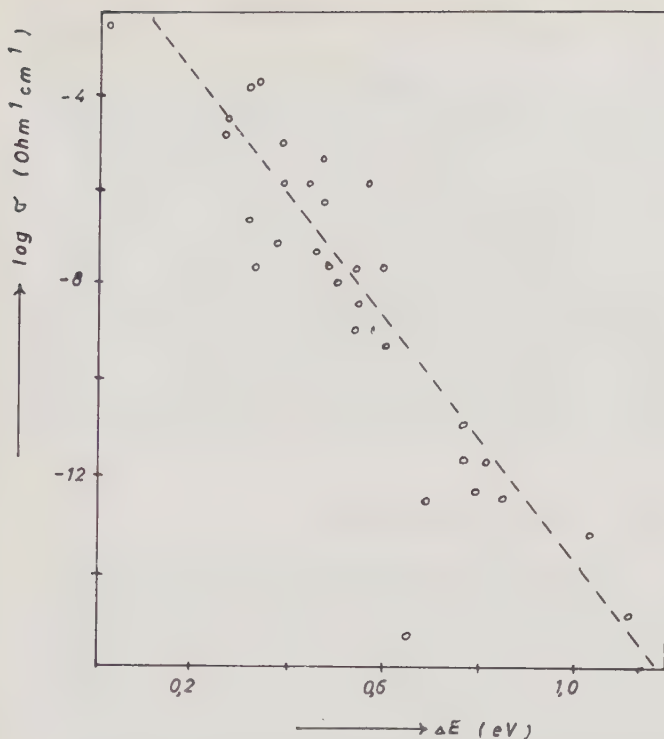


Abb. 10. Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit (300°K) und der Aktivierungsenergie bei den hemiporphyrizinartigen Polymeren

Tab. 13. Werte für $\frac{1}{\sigma}$ und $\frac{1}{\sigma \Delta E}$ (Kompensationseffekt)

	$\frac{1}{\sigma}$ [eV] ⁻¹	$\frac{1}{\sigma \Delta E}$ [Ohm cm] ⁻¹
Monomere Komplexe	13,0	0,25
Polymere mit phthalocyanin-artiger Struktur	15,0	10
Polymere mit hemiporphyrizin-artiger Struktur	12,7	0,16

5.3.3.3. Druckabhängigkeit

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich von 500 bis 3000 kp/cm² ergibt, daß analog der in den Kapiteln 4.3.3. und 5.1.3. dieser Arbeit aufgeführten Beobachtungen die Leitfähigkeit sich in dem angegebenen Druckbereich um ca. eine viertel bis eine halbe Zehnerpotenz ändert. In einer früheren Arbeit wurde diese Abhängigkeit graphisch dargestellt⁵⁰⁾. Nach den gegenwärtigen Vorstellungen ist die Zunahme der Leitfähigkeit mit dem Druck unabhängig vom Leitfähigkeitsmechanismus auf eine bessere Überlappung der Elektronenorbitale benachbarter Moleküle zurückzuführen^{34,95)}. Außerdem wird erwähnt, daß Polymere unter höherem Druck koplarnar werden und somit auch ein besserer intermolekularer Ladungstransport auftreten kann.

5.3.3.4. Stromspannungscharakteristik

In der Abb. 11 werden die Stromspannungscharakteristik des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) und seiner Polymeren mit phthalocyanin-, triazin- und hemiporphyr-azinartiger Struktur gegenübergestellt. Der log des Stromes I wurde gegen den log der Feldstärke E aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei den Monomeren und den Polymeren in etwa der gleichen Größenordnung von 10³ V/cm liegt. Ein Polymeres aus Tetracyanbenzol und Diaminopyridin gehorcht dem Ohmschen Gesetz bis zur Meßgrenze von ca. 10⁴ V/cm.

5.3.3.5. Thermospannung

Die Messung der integralen und differentiellen Thermospannung wurde in der beschriebenen Weise durchgeführt (Kapitel 3.2.2.). Die Werte der Thermospannung für einige hemiporphyr-azinartige Polymere sind den Tab. 10 und 11 zu entnehmen. Wie bei den monomeren Komplexen und den Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur so könnte man auch bei den Polymeren mit hemiporphyr-azinartiger Struktur durch das positive Vorzeichen der meist temperaturunabhängigen Thermospannung auf eine Defektelektronenleitung schließen. Es kann aber auch hier anhand dieser Meßdaten

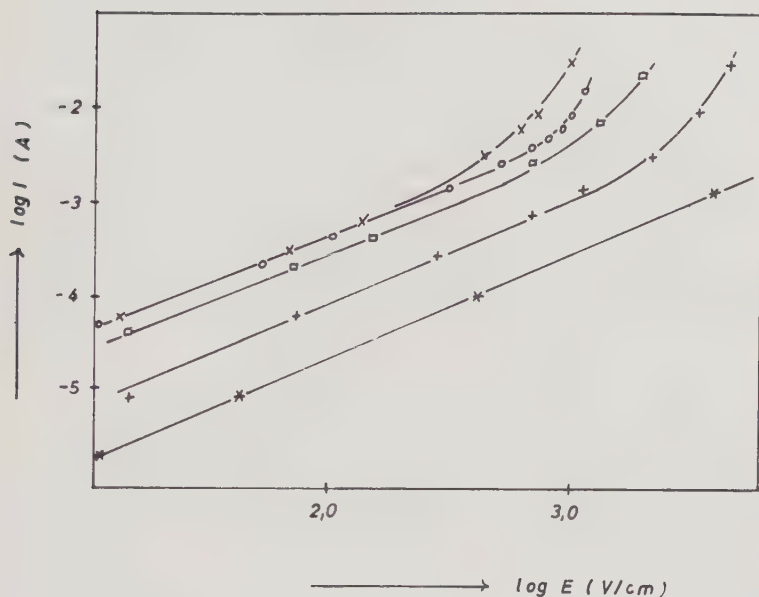


Abb. 11. Feldstärkenabhängigkeit des Stromes für verschiedene Verbindungen:

- $\circ$ Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18)
- $\times$ phthalocyaninartiges Polymeres aus 18 und Cu(AA)_2
- $\square$ hemiporphyrizinartiges Polymeres aus 18 und Cu(AA)_2 und 2,6-Diaminopyridin
- $+$ hemiporphyrizinartiges Polymeres aus 18 und 2,6-Diaminopyridin
- $*$ hemiporphyrizinartiges Polymeres aus 43 und 2,6-Diaminopyridin

nicht entschieden werden, inwieweit neben Defektelektronen auch Elektronen am Ladungstransport beteiligt sein könnten.

Für ein Verständnis des Leitungsmechanismus ist eine getrennte Messung der Ladungskonzentration C und der Trägerbeweglichkeit u notwendig, da beide Größen die elektrische Leitfähigkeit σ bestimmen:

$$\sigma = e \cdot C \cdot u$$

Für Aussagen sind die Messung des Hall-Effektes und der Thermospannung erforderlich. Oft gelingt es bei organischen Substanzen nicht, Hall-Effekte zu messen. Daher können lediglich aus der Messung der differentiellen Thermospannung Anhaltswerte erhalten werden, ob z.B. die exponentielle Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur durch das exponentielle Anwachsen der Ladungsträgerkonzentration oder der Trägerbeweglichkeit bestimmt wird. Wenn die Konzentration der Ladungsträger konstant ist und sich primär die Beweglichkeit der Ladungsträger mit der Temperatur ändert, so muß nach Aussagen der Bandtheorie die differentielle Thermospannung anwachsen oder gleichbleiben. Bei den hier untersuchten Substanzen könnte daher auf ein logarithmisches Anwachsen der Bewegung der Ladungsträger mit der Temperatur geschlossen werden. Einige Arbeiten errechnen auf dieser Grundlage die Beweglichkeiten der Defektelektronen und Elektronen^{11,16,96,97}). Es muß aber angeführt werden, daß das Bändermodell nur für wenige organische Substanzen voll zutrifft, während meist ein Hopping-Prozess mit anderen theoretischen Erwägungen herangezogen wird.

5.4. Phthalocyaninbildung an einer Polymerenkette

Versuche zur Synthese von Phthalocyaninsystemen zwischen Polymerenketten wurden bisher nur in zwei Fällen bekannt. 1962 erschien eine Arbeit, die über die Bildung von Phthalocyanineinheiten an einem Polymeren durch Reaktion von Poly(4-vinylphthalsäure) mit Harnstoff und CuCl₂ berichtete⁹⁸⁾. Andere Autoren erhielten Phthalocyanineinheiten in einem Polymeren aus der Reaktion eines Copolymeren von Styrol und 3,4-Dichlorstyrol mit CuCN⁹⁹⁾. In beiden Fällen treten aber Phthalocyanineinheiten nur stark untergeordnet im Polymeren auf.

In dieser Arbeit wurde nun ein Polymeres hergestellt, das pro Einheit zwei Nitrilgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen trägt. An den Nitrilgruppen wurde eine Phthalocyaninbildung durch geführt.

5.4.1. Darstellung und Eigenschaften

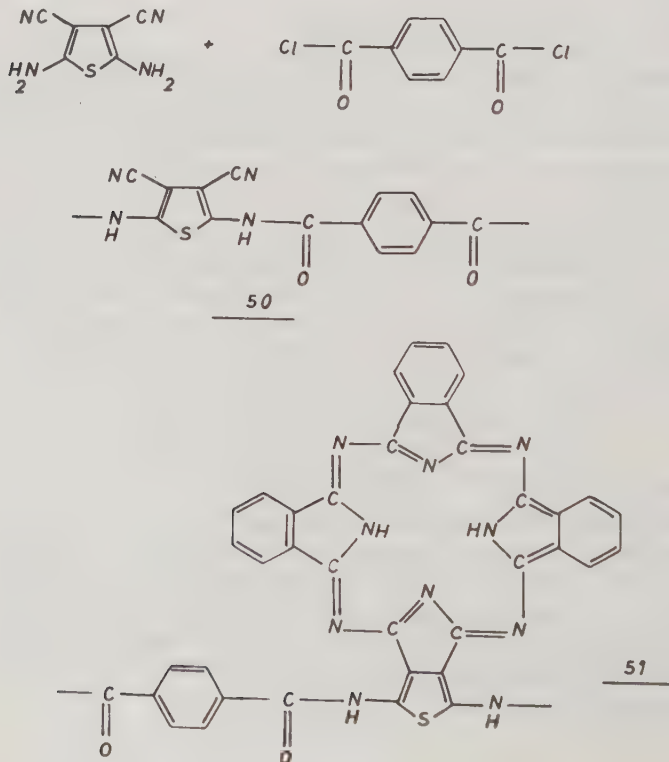
2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen (49) wurde mit Terephthalylchlorid in Pyridin umgesetzt. Man erhielt ein gelbes Polymeres 50 (Analyseergebnisse Seite 99). Im IR-Spektrum treten für bestimmte Gruppen charakteristische Banden auf: $3,0\mu$ ($>NH$), $4,49\mu$ ($-C\equiv N$), $5,95\mu$ ($>C=O$).

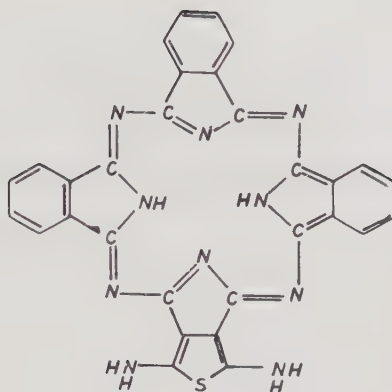
Dieses Polymere wurde mit o-Phthalodinitril und Kupferacetylacetonat im Molverhältnis 1:3:1 vermischt und bei höheren Temperaturen zur Verbindung 51 umgesetzt. Das dunkelblaue Polymere 51 konnte durch Extraktion im Soxhlet mit Pyridin von etwas Kupferphthalocyanin befreit werden. Im IR-Spektrum des Polymeren treten eine kleine Restbande der Nitrilgruppe bei $4,5\mu$ und eine Bande bei $6,0\mu$ für die $>C=O$ auf. Neue Banden bei $8,6$ $8,9$ $8,15$ $8,35$ $11,1$ $13,25$ $13,75\mu$ sind auf die Phthalocyaninringbildung zurückzuführen (Analyseergebnisse S. 99).

Es wurde versucht, die Polymerenkette zu verseifen. Dazu wurde das Polymere in 95 % Schwefelsäure auf $60^{\circ}C$ erwärmt. Nach dem Ausfällen in Wasser und Extrahieren mit Aceton erhielt man ein dunkelgrün gefärbtes Produkt 52. Auf Grund seiner Analysenwerte (S.99) ist es möglich, dieser Verbindung die angegebene Struktur eines Phthalocyaninsystems mit drei Benzol- und einem Thiofenring zuzuordnen.

5.4.2. Elektrische Eigenschaften

Die Polymeren wurden auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Das Polymere 50 aus Diaminodicyanthiophen (49) weist eine Leitfähigkeit von $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 9,1 \times 10^{-11}$, $\sigma_0 = 2,3 \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von 1,24 eV auf. Das Reaktionsprodukt mit o-Phthalodinitril und Kupferacetylacetonat, die Verbindung 51, hat elektrische Eigenschaften von $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 1,0 \times 10^{-10}$, $\sigma_0 = 2,0 \times 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\Delta E = 0,75 \text{ eV}$. Die Phthalocyaninbildung an der Polymerenkette wirkt sich günstig für den elektrischen Ladungstransport aus, da besonders die thermische Aktivierungsenergie erniedrigt wird. Es kann aber nicht entschieden werden, ob der Elektronenfluß in der Kette oder der Elektronenübergang zwischen den Ketten von dem Phthalocyaninsystem beeinflußt wird.





52

6. Experimenteller Teil

	Seite
6.1. Die Monomeren	82
6.1.1. Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze	82
6.1.2. Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze	86
6.2. Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur	91
6.3. Polymere mit triazinartiger Struktur	92
6.4. Polymere mit hemiporphyrizinartiger Struktur	95
6.5. Phthalocyaninbildung am Polymeren	99

6. Experimenteller Teil

6.1. Die Monomeren

6.1.1. Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze

Die Analysenergebnisse für alle neu dargestellten Monomeren sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

Di(N-methyllutidinium)bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (5)

1,86 g (0,01 Mol) 1 wurden in 100 ml 50 % wässrigem Äthanol gelöst. In diese Lösung gab man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 1,25 g (0,005 Mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser. Die klare, dunkelbraune Lösung wurde filtriert und mit einer Lösung von 2,53 g (0,01 Mol) N-Methyllutidiniumjodid in 20 ml 50 %igem wässrigen Äthanol versetzt. Der dunkelgefärbte Niederschlag wurde filtriert, mit Äthanol und Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Substanz kann zur Reinigung aus wenig Aceton umkristallisiert werden. Die Substanz ist löslich in Aceton, Pyridin und DMF und unlöslich in Wasser und Äthanol.

Ausbeute 2,6 g = 89 %, Fp $233\text{--}235^\circ\text{C}$

Polymeres 7 (Tabelle 1)

Zu 930 mg (0,005 Mol) Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) in 50 ml 70 %igem wässrigen Methanol gibt man unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 650 mg (0,0025 Mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O . Zu der filtrierten Lösung wurden 300 mg des fein pulverisierten, hellbraun gefärbten Polymeren (aus Terephthalaldehyd und N-Methyllutidiniumjodid)⁴³⁾ zugefügt. Diese Lösung wurde 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt und dann noch 48 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach dem Filtrieren durch eine Glasfritte erhielt man ein dunkelbraun gefärbtes Polymeres. Im Filtrat ließ sich Jod nachweisen. Das Polymere wurde gut mit Wasser und Methanol gewaschen und anschließend durch Extraktion im Soxhlet mit Aceton gereinigt. Im Polymeren 7 ließ sich kein Jod nachweisen.

Ausbeute 380 mg = 68 %, Zersetzung über 300°C

Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)kupfer-II-säure (8)

1,5 g Di(tetramethylammonium)bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (3) wurden in 30 ml Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 80 ml Wasser zu dieser Lösung. 10 ml konzentrierte Salzsäure wurden langsam zugesetzt. Aus der anfangs dunklen Lösung scheidet sich ein dunkelblauer Niederschlag ab. Nach einer Stunde wurde filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 80°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Substanz kann zur weiteren Reinigung noch in verdünnter Natronlauge gelöst und dann mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt werden. Die Substanz löst sich in Pyridin und etwas in DMF und ist unlöslich in H_2O , Äthanol und Aceton.

Ausbeute 1,1 g = 95 %, Zersetzung bei über 300°C

Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)stannat-IV (15)

3,72 g (0,02 Mol) Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) wurden in 30 ml trockenem DME suspendiert. Dann trägt man unter Rühren langsam eine Lösung von 2,6 g (0,01 Mol) $SnCl_4$ in 20 ml trockenem Benzol in die Suspension ein. Damit die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 30°C steigt, mußte mit kaltem Wasser gekühlt werden. Es schied sich ein weißer Niederschlag ab, der aus NaCl besteht. Die Lösungsmittel wurden im Rotationsverdampfer abgezogen. Das zurückbleibende Öl wurde mit 100 ml Wasser, das 10 ml HCl enthält, verdünnt. Aus dieser Lösung kann durch tropfenweise Zugabe von Pyridin bis zum pH-Wert 6 der Zinnkomplex ausgefällt werden. Die zitronengelbe Substanz wurde durch Lösen in 5 % HCl und anschließendes Ausfällen mit Pyridin gereinigt und dann bei 60°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. In der Verbindung läßt sich qualitativ kein Cl nachweisen.

Ausbeute 2,9 g = 73 %

Silber-tetramethylammonium-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (17)

1,23 g (0,0025 Mol) 3 löst man in 30 ml Aceton und fügt 100 ml Wasser zu der dunklen Lösung. Unter kräftigem Rühren wurde langsam eine Lösung von 0,425 g (0,0025 Mol) $AgNO_3$ in 30 ml Wasser zugetropft. Die Lösung wurde klar und es bildete sich ein schwarzer Niederschlag. Am nächsten Tag wurde filtriert und gut

mit Wasser gewaschen. Im Filtrat lassen sich Cu^{2+} und Ag^+ nicht nachweisen. Die Substanz, die in H_2O und Äthanol nicht und in Aceton, Pyridin und DMF löslich ist, wurde bei 80°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute 1,25 g = 96 %, Zersetzung bei 300°C

Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18)

1,86 g (0,01 Mol) Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) wurden in einem Gemisch von 50 ml Methanol und 100 ml Wasser gelöst. In diese Lösung fügt man unter gutem Rühren langsam eine Lösung von 2,5 g (0,01 Mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Wasser. Die dicke Lösung wurde mit weiteren 100 ml Wasser verdünnt. Zum besseren Ausfällen der Substanz wurden noch 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ hinzugegeben. Am nächsten Tag wurde der dunkle Niederschlag auf ein Faltenfilter gegeben, gut mit Wasser gewaschen (im Filtrat konnte Cu^{2+} nachgewiesen werden), bei 60°C getrocknet, erneut gut gewaschen und bei 80°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Substanz ist unlöslich in H_2O , Äthanol und Aceton, kann aber mit Pyridin oder DMF in Lösung gebracht werden.

Ausbeute 2,0 g = 91 %, Zersetzung bei über 300°C

Di(tetramethylammonium)bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (3) und Nickel-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-cuprat-II (22)

1,86 g (0,01 Mol) 1 wurden in 200 ml Wasser gelöst. In diese Lösung wurden 2,5 g (etwas Überschuß, $2,21 \text{ g} = 0,005 \text{ Mol}$) 18 gegeben und fünf Stunden gerührt. Es wurde von dem Rest des nicht umgesetzten 18 abfiltriert. Nachdem man die dunkelbraune Lösung geteilt hatte, wurden zu einem Teil der Lösung 3,08 g (0,02 Mol) Tetramethylammoniumbromid und zum anderen Teil 2,37 g (0,01 Mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jeweils gelöst in 30 ml Wasser gegeben. Die schwarzen Niederschläge wurden filtriert, gewaschen und getrocknet. Die Verbindungen 3 und 18 konnten IR-spektroskopisch mit auf andere Weise hergestellten Verbindungen identifiziert werden.

Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)nickelat-II (24)

Eine Lösung von 1,86 g (0,01 Mol) 1 in 50 ml Wasser wurde unter gutem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1,188 g (0,005 Mol)

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml H_2O versetzt. Die klare, tiefrote Lösung wurde filtriert, und dann wurde tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 1,25 g (0,005 Mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser zugegeben. Der dunkelbraune Niederschlag wurde am nächsten Tag filtriert (Faltenfilter), gut mit Wasser gewaschen (im Filtrat war etwas Cu^{2+} nachweisbar), bei 60°C getrocknet und wieder gut mit Wasser ausgewaschen. Die Substanz, die in Pyridin und DMF löslich und in H_2O , Äthanol und Aceton unlöslich ist, wurde im Vakuum bei 80°C über P_2O_5 getrocknet. Die Substanz kann in Pyridin gelöst, filtriert und mit H_2O oder Methanol wieder ausgefällt werden (25).

Ausbeute 2,1 g = 95 %, Zersetzung bei über 300°C

Nickel-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (22)

1,23 g (0,0025 Mol) 3 wurden in 30 ml Aceton gelöst. Die Lösung wurde dann mit 80 ml Wasser verdünnt. In diese Lösung gibt man tropfenweise unter Rühren eine Lösung von 0,59 g (0,0025 Mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser. Die dunkle Lösung wurde zum Schluß klar. Nach 2 Tagen wurde die Lösung am besten auf ein Faltenfilter gegeben. Im Filtrat ließ sich kein Cu^{2+} und nur etwas Ni^{2+} nachweisen. Der dunkle Niederschlag wurde gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und erneut mit Wasser gewaschen. Die Substanz, die in Pyridin oder DMF löslich und in H_2O , Äthanol und Aceton unlöslich ist, kann z.B. in DMF gelöst, dann filtriert und wieder mit Wasser oder Pyridin ausgefällt werden (21).

Ausbeute 1,0 g = 92 %, Zersetzung bei über 300°C

$\text{C}_{12}\text{N}_6\text{S}_6\text{Ag}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (35)

1,78 g (0,005 Mol) Disilberdimercaptomaleinsäuredinitril wurden mit einer Lösung von 0,93 g 1 in 50 ml Wasser gerührt. Da sich das Silbersalz vollständig auflöste, wurde weiter soviel vom Disilbersalz zugegeben, bis nicht umgesetztes Disilbersalz in der Lösung vorhanden war. Dazu wurden weitere 2 g des Disilberdimercaptomaleinsäuredinitrils benötigt. Die Lösung wurde filtriert. Durch Zugabe einer Lösung von 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser konnte ein schwarzer Niederschlag ausgefällt werden, der filtriert gut mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet wurde. Die Substanz ist löslich in Pyridin und unlöslich in Wasser, Äthanol und Aceton.

Ausbeute 2,6 g = 55 %, Zersetzung bei über 300°C

6.1.2. Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze

Die Analysenergebnisse sind in der Tabelle 16 aufgeführt.

Di(N-methyllutidinium)bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)-cuprat-II (37)

Zu einer Lösung von 3,72 g (0,02 Mol) Dinatriumdimercaptomethylenmalonitril (2) in 100 ml Methanol fügt man tropfenweise unter gutem Rühren eine Lösung von 1,7 g (0,01 Mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Methanol. Die dunkel gefärbte Lösung wurde filtriert und dann tropfenweise mit einer Lösung von 5,06 g (0,02 Mol) N-Methyllutidiniumjodid in 30 ml Methanol versetzt. Es fiel ein dunkelbraun gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Filtrieren aus viel Methanol umkristallisiert wurde. Die Substanz wurde über P_2O_5 im Vakuum bei 80°C getrocknet.

Ausbeute 5,8 g = 96 %, Fp 185°C

Kupfer-bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)cuprat-II (38) und Kupfer-bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)nickelat-II (40)

wurden ausgehend vom Dinatriumdimercaptomethylenmalonitril (2) analog wie bei der Synthese der entsprechenden Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze dargestellt.

Ausbeute an 38 = 86 %

an 40 = 77 %

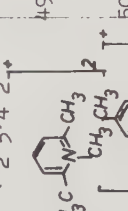
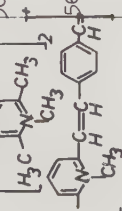
Zersetzung beider Substanzen bei über 300°C

Dikupfer-[bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II-bis-(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)cuprat-II]

Zu einer Lösung von 1,86 g (0,01 Mol) Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) und 1,86 g (0,01 Mol) Dinatriumdimercaptomethylendimalonitril (2) in 100 ml 50 %igem wässrigen Äthanol wurden unter Rühren tropfenweise 2,5 g (0,01 Mol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 20 ml Wasser gefügt. Um eine bessere Ausfällung des Niederschlages zu erreichen, wurden noch 1,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst in 10 ml H_2O dazu gegeben. Der dunkelbraune Niederschlag wurde durch ein Faltenfilter gegeben, gut mit Wasser ausgewaschen und bei 80°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute 3,8 g = 87 %, Zersetzung bei über 300°C

Tabelle 14: Analysenergebnisse der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze (C)
(Organische Kationen und Wasserstoffionen als K₂)

Substanz Nr.	Kationen im Komplex C ₁ K ₂	Analysenwerte %						Ausbeute %	Farbe	Löslichkeit
		berechnete Werte			gefundene Werte					
		C	H	N	C	H	N			
3	Cu ²⁺ N(CH ₃) ₄ ⁺ 2								dunkelbraun	DMF, Py, Ac
4	Cu ²⁺ N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺ 2								dunkelbraun	DMF, Py, Ac
5	Cu ²⁺ 	49,00	4,11	14,29	48,61	4,06	14,50	89	mittelbraun	DMF, Py, Ac
6	Cu ²⁺ 	50,67	4,58	13,64	50,27	4,37	13,77	92	mittelbraun	DMF, Py, Ac
7	$\frac{1}{2}$ Cu ²⁺ 	56,13	3,6	10,6	59,6	3,5	10,4		mittelbraun	unl. DMF, Py
8	Cu ²⁺ H ⁺ · H ₂ O	25,15	1,58	14,67	24,94	1,61	14,31	95	dunkelblau	NaOH, Py, DMF
9	Ni ²⁺ N(CH ₃) ₄ ⁺ 2								rot	DMF, Py, Ac
10	Co ²⁺ N(CH ₃) ₄ ⁺ 2								mittelbraun	DMF, Py, Ac
11	Fe ²⁺ N(CH ₃) ₄ ⁺ 2								dunkelbraun	DMF, Py, Ac
12	Fe ³⁺ N(CH ₃) ₄ ⁺								dunkelbraun	DMF, Py, Ac
13	Fe ³⁺ H ⁺ · CH ₃ OH	29,27	1,36	15,17	29,11	1,25	14,80	41	gelbbraun	NaOH
14	Fe ³⁺ H ⁺ H ₂ O	26,90	0,84	15,68	27,38	0,70	15,44	59	gelbbraun	NaOH
15	Sn ⁴⁺ H ₂ O ·	23,04	0,48	13,43	23,46	0,76	12,12	73	gelb	HCl, Py

* Sn ber. 28,5 %; gef. 29,1 %

Tabelle 15: Analysenergebnisse der Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)metall-Salze* (C)
(Metallkationen als K₂)

Substanz Nr.	Kationen im Komplex K ₁ K ₂	Analysenwerte %				Ausbeute %		
		berechnete Werte		gefundene Werte		C	H	N
		C	H	N	Metall			
16	Cu ²⁺ Ag ⁺ ₂ · H ₂ O	16,13	0,68	9,1	10,6 (Cu)	16,12	1,05	9,48
17	Cu ²⁺ Ag ⁺ ₂ [N(CH ₃) ₄] ⁺	27,40	2,30	13,32	12,1 (Cu)	27,15	1,89	13,09
18	Cu ²⁺ Cu ²⁺ · 2H ₂ O**	21,66	0,91	12,63	28,6 (Cu)	21,77	1,12	12,52
19	Cu ²⁺ Cu ²⁺ · Py · CH ₃ OH	32,42	1,75	13,51	24,5 (Cu)	32,81	1,66	13,36
20	Cu ²⁺ Cu ²⁺ · Py · C ₂ H ₅ OH	33,82	2,08	13,15	23,86 (Cu)	33,84	2,09	12,85
21	Cu ²⁺ Ni ²⁺ · 2 DMF	30,64	2,57	15,31	11,6 (Cu) 10,7 (Ni)	30,3	2,09	14,18
22	Cu ²⁺ Ni ²⁺ · H ₂ O	22,85	0,49	13,32		23,10	0,45	13,53
23	Cu ²⁺ Ni ²⁺ _{3/4} [N(CH ₃) ₄] ⁺ _{1/4}	28,26	1,42	14,83	14,9 (Cu) 10,3 (Ni)	28,04	1,79	14,51
24	Ni ²⁺ Cu ²⁺ · H ₂ O	22,85	0,52	13,35	15,1 (Cu) 14,0 (Ni)	22,80	0,44	13,18
25	Ni ²⁺ Cu ²⁺ · Py · CH ₃ OH	32,71	1,76	13,63		32,39	1,78	13,65
26	Cu ²⁺ Co ²⁺ · 2H ₂ O	21,89	0,91	12,77	14,5 (Cu) 13,4 (Co)	22,35	0,68	12,88

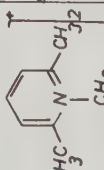
27	Co^{2+}	$\text{Cu}^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,89	0,91	12,77	14,5 13,4	(Cu) (Co)	22,35	0,82	12,63	15,2 12,8	78
28	Co^{2+}	$\text{Co}^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32,13	0,92	12,90	27,1	(Co)	21,88	0,66	12,32	26,8	88
33	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{2+} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21,54	1,35	12,56	25,0	(Fe)	21,57	0,99	12,31	24,3	84
34	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{S}_6\text{Ag}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		24,01	2,41	11,20			23,93	2,19	10,49		48
35	$\text{C}_{12}\text{N}_6\text{S}_6\text{Ag}_4\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{***}$		15,14	0,42	8,84	6,68	(Cu)	15,37	0,38	8,63	7,5	55

* Die Substanzen 16-28, 33 sind dunkelbraun gefärbt und in DMF, Py und 1 löslich

** S gef. 28,67 % (ber. 28,92 %)

*** S gef. 20,03 % (ber. 19,25 %)

Tabelle 16: Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)metall-Salze (D)

Substanz Nr.	Kationen im Komplex K_3	D K_4	Analysenwerte %						Ausbeute %	Farbe	Löslich- keit	
			berechnete Werte			gefundene Werte						
			C	H	N	Metall	C	H	N	Metall		
36	Cu^{2+}	$[N(C_4H_9)_4]^+ 2$									dunkel- rot	Ac, Py, DMF
37	Cu^{2+}		48,61	4,06	14,50		48,40	4,22	14,25	96	mittel- braun	Ac, Py, DMF
38	Cu^{2+}	$Cu^{2+} \cdot H_2O$	22,55	0,47	13,19	29,9 (Cu)	22,61	0,52	13,03	29,1 (Cu)	dunkel- braun	Py, DMF
39	Ni^{2+}	$[N(C_4H_9)_4]^+ 2$									hellgrün	Ac, Py, DMF
40	Ni^{2+}	$Cu^{2+} \cdot H_2O$	22,85	0,49	13,32		22,63	0,57	13,15	77	dunkel- braun	Py, DMF
41	Cu^{2+} $Cu^{2+} (K_1)$	$Cu^{2+} \cdot 2 H_2O$	22,55	0,47	13,19	29,9 (Cu)	22,66	0,42	12,68	28,9 (Cu)	dunkel- braun	Py, DMF

440 mg Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) (oder 420 mg Kupfer-bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)cuprat-II (38)) wurden mit einer Lösung von 300 mg Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) (oder Dinatriumdimercaptometnylenmalonitril (2)) in 20 ml H₂O bei Zimmertemperatur 48 Stunden gerührt. Dann wurde die dunkelbraune Lösung von einem kleinen Rückstand abfiltriert. Tropfenweise gab man zu dem dunkelgefärbten Filtrat unter Rühren CuSO₄·5H₂O gelöst in etwas Wasser, bis ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel und die überstehende Lösung klar wurde. Der Niederschlag wurde filtriert, gut mit Wasser gewaschen und bei 80°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 650 mg

6.2. Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 6 und 17 aufgeführt.

Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur (F)

Die Reaktionspartner Tetracyanverbindung und Kupferacetylacetonat wurden im Molverhältnis 2:1 gut vermischt. So wurde z.B. ein Gemisch aus 443 mg (0,001 Mol) Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II·Dihydrat (18) und 131 mg (0,0005 Mol) Kupferacetylacetonat in ein dickwandiges Reaktionsrohr mit Schliff gefüllt. Wurde die Reaktion in Gegenwart von Anthracen ausgeführt, so wurde das Reaktionsgemisch noch mit 1 g Anthracen vermengt. Unter Evakuieren und Einleiten von getrocknetem Stickstoff wurde luftfrei gemacht. Das Reaktionsrohr wurde unter Stickstoff in ein Metallbad von 300°C getaucht. Die Reaktion verlief unter heftigem Aufsieden von Acetylaceton und dem angelagerten Lösungsmittel. Bei Gegenwart von Anthracen sublimierte Anthracen ab. Nach 1/4 Stunde wurde Vakuum angelegt und noch 3 Stunden mit laufender Pumpe bei 300°C nachgetempert. Das erkaltete dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde gut gemörsert und dann eingehend mit Pyridin und Aceton im Soxhlet-Apparat behandelt. Das Polymere wurde über P₂O₅ im Vakuum bei 120°C getrocknet.

Ausbeute 380 mg = 87 %

Makrocyclische Verbindung der Struktur E

0,3 g Natrium wurden in 30 ml Amylalkohol gelöst. Zu der erkalteten Lösung wurden 0,5 g 1,2-Dicyano-3,6-dithiacyclohexen⁷²⁾ gegeben. Beim Erhitzen unter Stickstoff auf 130-135°C färbte sich die Lösung schnell dunkel. Es wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen filtrierte man durch eine Glasfritte und wusch mit einem Gemisch aus Amylalkohol und getrocknetem Äther nach. Die dunkelblaue Substanz ist in Wasser löslich. Auf Zusatz von Lösungen, die beliebige Schwermetallsalze enthalten, lassen sich fast schwarze Metallchelate darstellen. Zur Reinigung der dunkelblauen Substanz wurde die wässrige Lösung mit HCl angesäuert. Es fiel eine dunkelblaue metallfreie Verbindung aus, die dann durch Lösen in etwas NaOH und Ausfällen mit HCl weiter gereinigt wurde.

Ausbeute 420 mg = 84 %

C ₂₄ H ₁₈ N ₈ S ₈ (675,00)	Ber. C 42,70	H 2,69
	N 16,60	S 38,00
	Gef. C 42,31	H 3,03
	N 16,25	S 37,45

6.3. Polymere mit triazinartiger Struktur

Die Analysenergebnisse sind der Tabelle 18 zu entnehmen.

Polymere mit triazinartiger Struktur G

1 g der Tetracyanverbindungen 3, 18, 43, 44 oder 45 wurden in 20 ml Chinolin gerührt und 20 Stunden unter Stickstoff auf 220-230°C erhitzt. Die Lösung färbt sich dunkel, und es fällt ein dunkel gefärbter Niederschlag aus. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 50 ml Aceton verdünnt und durch eine Glasfritte filtriert. Die Polymeren aus 43, 44 und 45 wurden mit Aceton und die Polymeren aus 3 und 18 mit Pyridin und Aceton im Soxhlet behandelt. Die Polymeren wurden über P₂O₅ im Vakuum bei 120°C getrocknet.

Tabelle 17: Analysenergebnisse ^x der Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur aus den Komplexen C und Cu(AA)₂

Tetracyan- verbindung	Molverhältnis Tetracyanverb. zu Cu(AA) ₂	Hergestellt (Nachgetempert)	Berechnete Werte ^x (%)			Gefundene Werte (%)		
			C	H	N	C	H	N
3	2:1	220 (240)	36,7	4,6	16,1	35,8	4,8	10,9
18	2:1 xx	300 (300)	21,9	-	12,7	23,0	1,1	11,9
	2:1 xxx (in Anthracen)	300 (300)	34,2	1,0	10,6	35,5	1,6	8,8
9	2:1	300 (300)	37,0	4,7	16,2	31,4	1,6	11,1
11	2:1	280 (280)	32,7	2,8	15,8	33,2	2,2	19,4
1	2:2,5	220 (240)	21,9	-	12,7	24,6	1,8	8,8

^x bezogen auf die Polymereneinheit der Struktur F (S.46)

xx Schwefel gef. 26,5% (ber. 29,2%)

xxx Ber. für 2x 18, 1x Anthracen, 1x Cu

Tabelle 18: Analysenergebnisse der Polymeren mit triazinartiger Struktur aus verschiedenen Tetracyanverbindungen hergestellt in Chinolin

Tetracyanverbindung	Berechnete Werte (%)				Gefundene Werte (%)			
	C	H	N	Cu	C	H	N	Cu
3	39,1	4,9	17,0		40,5	2,1	14,9	
18 xx	22,6	0,5	13,2	29,9	22,2	1,8	8,8	32,5
44 xx	60,5	3,6	30,0		61,8	3,7	25,9	
45 xxx	63,1	3,8	21,0		62,4	4,8	16,9	

x bezogen auf die Polymereneinheit der Struktur G (S.57)

xx Analysenwerte berechnet für das entsprechende Polymere mit 1x H₂O

xxx Analysenwerte berechnet für das entsprechende Polymere mit 2x H₂O

1,4-Bis[3,3-dicyan-1-aza-propen-(2)-yl-(1)] benzol

Eine Lösung von 5,4 g (0,05 Mol) p-Phenylendiamin, 14,8 g (0,1 Mol) Orthoameisensäureäthylester und 6,6 g (0,1 Mol) Malonsäuredinitril wurden in 150 ml Äthanol gelöst und dann 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Während dieser Zeit scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der filtriert und gut mit Alkohol ausgewaschen wurde. Das gelbliche Reaktionsprodukt wurde durch Umfällen aus DMF mit Wasser gereinigt. Die Verbindung ist unlöslich in H_2O , Äthanol, Aceton und Eisessig und löslich in DMF, Pyridin und NaOH.

Ausbeute 12,5 g = 96 %, Fp 320°C unter Zersetzung

$C_{14}H_8N_6$ (260,26)	Ber. C 64,61	H 3,10	N 32,30
	Gef. C 63,89	H 2,96	N 33,02

Zum Vergleich wurden analog folgende Verbindungen ausgehend von Benzidin oder 2,5-Diaminopyridin als Diaminoverbindung noch hergestellt.

4,4'-Bis[3,3-dicyan-1-aza-propen-(2)-yl-(1)] biphenyl

Ausbeute 72 %, Fp 350°C unter Zersetzung

$C_{20}H_{12}N_6$ (330,36)	Ber. C 71,42	H 3,60	N 24,99
	Gef. C 72,00	H 4,07	N 24,45

2,6-Bis[3,3-dicyan-1-aza-propen-(2)-yl-(1)] pyridin

Ausbeute 81 %, Fp 235°C unter Zersetzung

$C_{13}H_7N_7$ (261,26)	Ber. C 59,76	H 2,71	N 37,53
	Gef. C 60,18	H 2,59	N 37,27

6.4. Polymere mit hemiporphyrizinartiger Struktur

Die Analysenergebnisse sind in den Tabellen 11 und 19 aufgeführt.

1. Hergestellt in einem Lösungsmittel:

Die Reaktionspartner Tetracyanverbindung und Diamin werden im Molverhältnis 1:2 in einem hochsiedenden Lösungsmittel umgesetzt. So wurden z.B. 1,068 g (0,006 Mol) Tetracyanbenzol (43) mit 1,309 g (0,012 Mol) 2,5-Diaminopyridin in 10 ml α -Chlor-naphthalin unter Rückfluß erhitzt. Es wurde Stickstoff einge-

leitet. Nach 24 Stunden war die anfänglich starke Ammoniakentwicklung fast abgeklungen. Die abgekühlte Lösung wurde durch eine Glasfritte filtriert. Das dunkelbraun gefärbte Polymere konnte dann durch Extraktion im Soxhlet-Apparat mit Pyridin und Aceton gereinigt und bei 100°C über P_2O_5 getrocknet werden.

Ausbeute 2,2 g = 89 %

2. Hergestellt in der Schmelze:

Die Tetracyanverbindung und das Diamin setzte man im Molverhältnis 1:2 bei höherer Temperatur um. 443 mg (0,001 Mol) Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18) und 218 mg (0,002 Mol) 2,6-Diaminopyridin wurden gut miteinander gemischt und in ein dickwandiges Rohr mit Schliff gefüllt. Anschließend wurde durch Evakuieren und Spülen mit Stickstoff luftfrei gemacht. Das Substanzgemisch - unter Stickstoff - wurde in ein Metallbad von 275°C getaucht. Die Reaktion setzt plötzlich ein unter starker Ammoniakentwicklung und Aufsieden der eventuell angelagerten Lösungsmittelmoleküle und war nach ca. 1/2 Minute zu Ende. Nach einer Viertelstunde wurde Vakuum angelegt und noch 4 Stunden bei gleicher Temperatur nachgetempert. Es sublimierte nur sehr wenig von dem Diamin ab. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde gut gemörsert, eingehend mit Pyridin und Aceton im Soxhlet-Apparat gewaschen und anschließend bei 100°C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute 500 mg = 83 %

3. Hergestellt in der Schmelze bei Gegenwart von Kupferacetylacetonat:

443 mg (0,001 Mol) Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)cuprat-II (18), 218 mg (0,002 Mol) 2,6-Diaminopyridin und 130 mg (0,0005 Mol) Kupferacetylacetonat wurden gut miteinander vermischt und, wie im vorhergehenden Versuch ausgeführt, bei 275°C unter Stickstoff zur Reaktion gebracht und anschließend gereinigt.

Ausbeute 590 mg = 83 %

Nachträgliche Metallierung eines Polymeren mit hemiporphyr-
azinartiger Struktur:

200 mg eines feingepulverten Polymeren aus Tetracyanthiophen (46)
und 2,5-Diaminopyridin wurden in 30 ml DMF suspendiert. Nachdem
man 150 mg Kupfer-II-chlorid zugegeben hatte, wurde 8 Stunden
unter N_2 unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch
wurde durch eine Glasfritte abgesaugt. Im Filtrat ließ sich noch
 Cu^{2+} nachweisen. Das dunkelbraune Polymere wurde gut mit heißem
Pyridin und Aceton ausgewaschen und getrocknet. Im Polymeren
ließen sich 7,8 % Cu, d.h. ca. die Hälfte der theoretischen Menge
von 14,7 % nachweisen.

Ausbeute 190 mg = 89 %

Polymeres 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen:

300 mg 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen (49) wurden in ein dick-
wandiges Reaktionsrohr mit Schliff gefüllt. Nachdem durch Eva-
kuieren und Spülen mit Stickstoff luftfrei gemacht wurde, tauch-
te man das Reaktionsrohr unter Stickstoff in ein Metallbad von
 $250^{\circ}C$. Die Reaktion setzte unter Ammoniakabspaltung ein. Nach
einer Stunde wurde noch 2 Stunden bei $300^{\circ}C$ im Vakuum nachgetem-
pert. Das erkaltete, pechschwarz gefärbte Reaktionsprodukt wurde
durch Extraktion mit DMF unter N_2 und mit Aceton gereinigt und
anschließend bei $100^{\circ}C$ im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute 250 mg = 94 %

Wird 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen mit Kupfer-II-chlorid im
Molverhältnis 2:1 analog zur Reaktion geführt, so erhält man
ein metallhaltiges Polymeres. Röntgenaufnahmen ergaben, daß das
Kupfer in dem Polymeren nicht metallisch vorliegt und daher
chemisch gebunden sein muß.

Ausbeute 95 %

Tabelle 19: Analysenergebnisse der Polymeren mit hemiporphyrazin-
artiger Struktur aus verschiedenen Tetracyanverbindungen
und 2,6-Diaminopyridin DP oder p-Phenylendiamin DB

Tetra- cyan- verb.	Diami- noverb.	Hergestellt (Nachge- tempert) (°C)	Berechnete Werte ^x			Gefundene Werte		
			C	(%) H	N	C	(%) H	N
43	DP	Trichlor- benzol	66,4	2,8	30,9	64,5	2,8	29,6
43	DB	Trichlor- benzol	73,3	3,3	23,3	68,2	3,4	20,3
43	DP	350 (350)	66,4	2,8	30,9	62,3	3,0	29,6
42	DP		64,4	4,9	30,7	61,9	3,3	34,9
46	DP	200 (250)	58,8	2,2	30,5	54,4	2,2	32,7
46	DB	200 (250)	66,1	2,8	23,0	62,4	2,8	23,6
46	DB	Glykol	66,1	2,8	23,0	62,3	2,8	19,5
47	DP	210 (250)	61,1	2,6	35,6	58,6	3,2	34,5
48	DP	270 (300)	61,1	2,6	35,6	58,9	3,2	32,7
49		250 (300)	48,8	0,7	28,8	47,6	1,6	27,5
3	DP	210 (240)	46,2	4,7	20,8	44,7	2,8	23,6
12	DP	275 (275)	44,5	3,4	21,2	36,4	2,8	18,9
18 ^{xx}	DP	275 (275)	36,8	1,4	18,9	35,9	1,8	19,4
18	DP+ Cu(AA) ₂	275 (275)	34,8	1,3	18,0	35,1	2,3	16,4

x bezogen auf die Polymereneinheit der Struktur I

xx Schwefel gef. 18,8 % (ber. 21,7%)

6.5. Phthalocyaninbildung am Polymeren

Polymeres 50 (Seite 79) aus 49 und Terephthalylchlorid

500 mg (0,0025 Mol) Terephthalylchlorid und 385 mg (0,0025 Mol) 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen wurden in 6 ml Pyridin gelöst und unter Rühren auf 100°C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde abgekühlt. Der gelbe Niederschlag wurde filtriert und mit Aceton und Alkohol ausgewaschen. Das Polymere ist in DMSO löslich und zersetzt sich oberhalb von 300°C.

Ber.	C 57,2	H 2,1	N 19,0 %	(berechnet auf die Struktur von 50)
Gef.	C 58,1	H 3,1	N 19,2 %	

Phthalocyaninbildung an dem Polymeren 50 zur Verbindung 51

149 mg (0,0005 Mol) Polymeres 50, 186 mg (0,0015 Mol) o-Phthalodinitril und 130,8 mg (0,0005 Mol) Kupferacetylacetonat wurden miteinander gut vermischt und unter Stickstoff bei 220°C zur Reaktion geführt. Die Reaktion setzte langsam unter Dunkelfärbung und Aufsieden von Acetylaceton ein. Nach zwei Stunden wurde Vakuum angelegt und noch vier Stunden bei 250°C nachgetempert. In einer Vergleichsprobe wurde nur das Polymere ohne o-Phthalodinitril und Kupferacetylacetonat erhitzt. Die Probe blieb hell gefärbt. Das dunkelblaue Reaktionsprodukt wurde mit Pyridin im Soxhlet bis auf farblos extrahiert. Nach Waschen mit Benzol wurde gut getrocknet. Ausbeute 150 mg (41 %).

Ber.	C 61,5	H 2,5	N 13,8	Cu 8,6 %	(berechnet auf die Struktur von 51*)
Gef.	C 63,1	H 3,5	N 16,4	Cu 10,3 %	

Verseifung des Polymeren mit Phthalocyanineinheiten zur Verbindung 52

100 mg des Polymeren mit Phthalocyanineinheiten an der Kette wurde unter Rühren in 5 ml 95 % H₂SO₄ bei 60°C gelöst. Nach zehn Minuten wurde abgekühlt und in 50 ml Wasser gegossen. Das dunkelgrüne Produkt wurde abfiltriert und gut mit Wasser und Aceton gewaschen. Die Substanz löst sich im Gegensatz zum Ausgangsprodukt sehr gut in Pyridin. Ausbeute 35 mg.

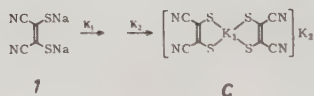
Ber.	C 58,8	H 2,7	N 23,0 %	(berechnet auf die Struktur von 52*)
Gef.	C 60,9	H 2,4	N 17,3 %	

*) Erklärung der Buchstabensymbole Seite 1

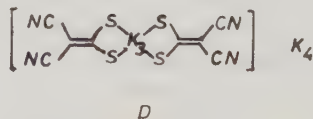
7. Zusammenfassung*)

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, Tetracyanverbindungen herzustellen und diese dann zu Polymeren umzusetzen. Die Nitrile und die Polymeren wurden auf ihre Halbleitereigenschaften untersucht.

Als monomere Ausgangssubstanzen mußten Tetracyanverbindungen gewählt werden, die je zwei der vier Nitrilgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen tragen, damit bei der weiteren Umsetzung Polymere mit bestimmter Struktur erhalten werden konnten. Zuerst wurde daher die Darstellung und Untersuchung bisher nicht bekannter Tetracyanverbindungen durchgeführt. Zur Synthese der Tetracyanverbindungen wurde vom Dinatriumdimercaptomaleinsäuredinitril (1) ausgegangen (Kapitel 4.1.). Diese Verbindung konnte mit Schwermetallionen K_1 wie z.B. Cu^{2+} oder Ni^{2+} und dann in einer zweiten Reaktion mit Kationen K_2 wie z.B. dem N-Methyl-lutidiniumion oder Cu^{2+} zu Bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolo)-metall-Salzen des Types C umgesetzt werden. Die Verbindungen 5 - 8, 13 - 33 wurden erstmals dargestellt. Je nach dem Lösungsmittel bei der Synthese und Reinigung können Lösungsmitteladdukte vorliegen. Die Komplexe des Types C sind rot oder dunkelbraun gefärbt. Sie lösen sich in aprotischen Lösungsmitteln wie Pyridin und lassen sich aus der Lösung zu Filmen vergießen.



Ebenso wurde die Synthese von isomeren Verbindungen durchgeführt. So konnten einige Bis(2,2-dicyanäthylen-1,1-dithiolo)-metall-Salze des Types D 37, 38 und 40 neu dargestellt werden (Kapitel 4.1.).



*) Formel- und Buchstabensymbole Seite 1

Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit, die Stromspannungscharakteristik und die Thermospannung der Komplexe C und D ist untersucht worden (Kapitel 3.2.).

Die Gleichstromleitfähigkeiten wurden an zu Tabletten gepressten Pulvern bei 1500 kp/cm^2 zwischen 20 und 120°C gemessen. Die Leitfähigkeitswerte liegen für die Komplexe C und D zwischen $5,6 \times 10^{-2}$ und $6,3 \times 10^{-16} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die thermische Aktivierungsenergie hat Werte von $0,05$ - $2,8 \text{ eV}$. Der Vergleich der Leitfähigkeiten von Salzen der Struktur C mit denen der Struktur D zeigt, daß die Salze C jeweils bei isomeren Verbindungen um ca. 5 Zehnerpotenzen besser leiten. Salze mit organischen Kationen als K_2 oder K_4 zeigen viel schlechtere elektrische Eigenschaften als die Salze, die Metallkationen oder Protonen als K_2 oder K_4 enthalten. Bei Salzen der Struktur C wurde durch Wahl der Metalle mit $\text{K}_1 = \text{Ni}^{2+}$ und $\text{K}_2 = \text{Cu}^{2+}$ eine Leitfähigkeit von fast $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ erreicht. Teilweise konnten hohe Thermospannungen bei Substanzen mit guter Leitfähigkeit gemessen werden. Die Verbindung 18 hat eine Leitfähigkeit von $\sim 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und eine Thermospannung von $\sim 500 \mu\text{V/Grad}$ (Kapitel 4.3.1.).

Ein Polymeres aus Terephthalaldehyd und N-Methyllutidiniumjodid wurde mit bivalenten Bis(1,2-dicyanäthyl-1,2-dithiolo)cuprat-Salzen zu der Verbindung 7 umgesetzt. Das Polymere 7 weist etwas bessere elektrische Eigenschaften auf als das Ausgangspolymere.

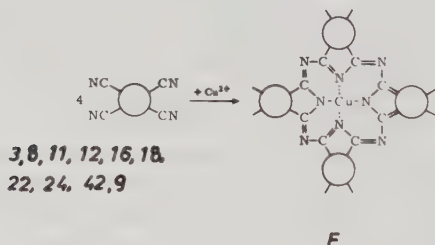
Bei den Komplexen C mit wechselndem Gehalt an Cu^{2+} und Cu^{2+} als K_2 und K_1 (29) - (32) kann eine geringe Verbesserung der Leitfähigkeit bis zu fast einer Zehnerpotenz im Vergleich zu den Leitfähigkeiten der Komplexe, die nur eines der Metalle als K_1 und K_2 enthalten, beobachtet werden.

Auch die Darstellung eines gemischten Komplexes aus 1 und 2 mit Cu^{2+} führt zu Salzen, die eine etwas bessere elektrische Leitfähigkeit aufweisen, als aus den Daten für Einzelsubstanzen bei entsprechender Zusammensetzung errechnet wurde.

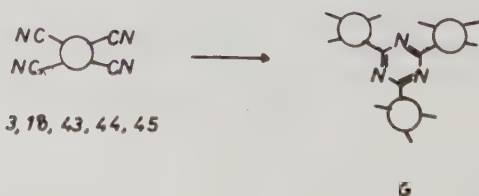
Da die Salze ausgehend von Natriumcyanid und Schwefelkohlenstoff über 1 in einer Zweistufenreaktion leicht zugänglich sind, ergibt sich hier ein Hinweis auf eine Anwendbarkeit organischer Verbindungen in der Halbleitertechnik.

Polymere mit phthalocyaninartiger Struktur F entstanden bei der Reaktion einiger der planar gebauten Tetranitrilkomplexe C wie 3, 8, 16, 18, 22, 9, 11, 12 und 24 mit Kupferacetylacetonat bei höheren Temperaturen (Kapitel 5.1.). Man kann annehmen, daß in den Polymeren die Metallatome (K_1 , K_2 , das im Phthalocyanin gebundene Cu) in drei verschiedenen Bindungsverhältnissen vorliegen. Die Struktur F muß als idealisiert betrachtet werden, da Nebenreaktionen der Nitrilgruppen nicht ganz ausgeschlossen werden können. Die Leitfähigkeiten dieser schwarzen und unlöslichen Polymeren liegen zwischen $6,3 \times 10^{-3}$ und $2,1 \times 10^{-10} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die Aktivierungsenergien zwischen 0,04 und 0,60 eV.

Die Leitfähigkeiten der Polymeren werden durch die Kationen K_1 und K_2 nicht so stark beeinflußt wie bei den monomeren Komplexen C.



Polymere mit triazinartiger Struktur wurden durch Erhitzen einiger Komplexe des Types C wie 3, 18 und außerdem Tetracyanbenzol (43) und einigen Tetracyanverbindungen 44 und 45, die je zwei der vier Nitrilgruppen an einem Kohlenstoffatom tragen, in Chinolin erhalten. An Hand von Elementaranalysen und IR-Spektren wurde die Struktur G der Polymeren mit triazinartiger Struktur bewiesen. Die dunkelgefärbten Polymeren haben Leitfähigkeiten von $3,9 \times 10^{-2}$ bis $3,9 \times 10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und Aktivierungsenergien bis zu 0,03 eV.



Polymere mit hemiporphyrizinartiger Struktur I konnten erstmalig durch Reaktion einiger der planaren Komplexe C wie 3, 8, 9, 11, 12, 18, 22, 24 sowie von Tetracyanbenzol (43), Tetracyanthiophen (46), Tetracyanäthylen (47), dem Diels-Alder-Produkt aus Tetracyanäthylen und Anthracen (48) und Tetramethylammoniumpyrrolat (42) mit 2,5-Diaminopyridin und teilweise auch mit p-Phenylendiamin bei höherer Temperatur und Ammoniakabspaltung hergestellt werden. Die Struktur I, die idealisiert dargestellt ist, wurde durch Elementaranalysen und IR-Spektren belegt.



3, 8, 9, 11, 12, 18, 22, 24,
42, 43, 46, 48

I



Die schwarzen, unlöslichen und unschmelzbaren Polymeren zeigen Leitfähigkeiten zwischen $2,3 \times 10^{-4}$ und $7,2 \times 10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nachträgliche Metallierung der Polymeren oder gleichzeitige Metallierung bei der Synthese der Polymeren wirken sich nicht günstig auf die elektrischen Eigenschaften aus, da die Leitfähigkeiten nach der Metallierung bis zu etwa einer Zehnerpotenz schlechter sind. Die Metallkationen K_1 und K_2 beeinflussen die Leitfähigkeit der Polymeren, die aus den Komplexen C hergestellt wurden, nicht sehr wesentlich. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten der Monomeren und Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur mit den Monomeren und Polymeren mit hemiporphyrizinartiger Struktur zeigt, daß die Verbindungen, die ein Phthalocyaninsystem enthalten, bessere Leitfähigkeiten aufweisen. Das steht mit Ergebnissen anderer Autoren in Einklang, wonach das Phthalocyaninsystem nach Spektraluntersuchungen aromatischer als das Hemiporphyrzinsystem ist.

Selbstkondensation von 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen (49) mit und ohne Kupferchlorid führte zu schwarzen Polymeren des Types I

mit Leitfähigkeiten von $7,1 \times 10^{-3}$ und $7,1 \times 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ΔE bis zu 0,02 eV.

Die Leitfähigkeiten des Kupfer-bis(1,2-dicyanäthylen-1,2-dithiolc cuprat-II (18) und der aus ihm hergestellten Polymeren wurden in einer neu konstruierten Meßzelle neben Luft auch unter N_2 und NH_3 untersucht. Die Auswertung der Meßergebnisse ergibt, daß die elektrischen Eigenschaften unter N_2 und NH_3 schlechter als unter Luft sind. Lediglich bei dem Polymeren mit phthalocyaninartiger Struktur findet man unter Ammoniak eine bessere Leitfähigkeit als unter Luft.

Der Vergleich der elektrischen Eigenschaften der monomeren Komplexe des Types C mit den aus ihnen hergestellten Polymeren läßt erkennen, daß unterschiedliche strukturelle Eigenschaften die Leitfähigkeit beeinflussen. Bei den planaren und kristallinen Monomeren wirkt sich die Wahl der in das Kristallgefüge eingebauten Kationen stark auf die Leitfähigkeit aus. In den Polymeren wird die Leitfähigkeit durch den strukturellen Aufbau der Ketten (es liegen koplanare Polymere vor) und der Anordnung der Ketten zueinander (nach Röntgenaufnahmen sind kristalline Bereiche in den Polymeren vorhanden) bestimmt.

Eine Phthalocyaninbildung an einem Polymeren wurde durchgeführt. Aus Terephthalylchlorid und 2,5-Diamino-3,4-dicyanthiophen wurde ein lineares Polymeres hergestellt. Eine Phthalocyaninbildung an den beiden o-ständigen Nitrilgruppen im Thiophenring konnte durch Erhitzen mit o-Phthalodinitril und Kupferacetylacetonat erreicht werden. Die elektrischen Eigenschaften des Polymeren mit Phthalocyanineinheiten sind besser als die des Ausgangspolymeren.

Beim Vergleich der Leitfähigkeiten $\sigma_{300^\circ K}$ oder σ_0 mit der thermischen Aktivierungsenergie ΔE erkennt man, daß mit besserer Leitfähigkeit die Aktivierungsenergie kleiner wird (Kompensationseffekt). Der Zusammenhang wurde graphisch ausgewertet: $\log \sigma$ wurde gegen ΔE aufgetragen. Für ähnliche Substanzklassen existieren Geraden bestimmter Steigung und mit einem bestimmten Schnittpunkt durch die $\log \sigma$ Achse.

Bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit, die bei Zimmertemperatur im Bereich von 500 bis 3000 kp/cm² aufgenommen wurde, zeigte sich jeweils unabhängig von den elektrischen Eigenschaften der Monomeren oder Polymeren eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit von etwa einer viertel bis einer drittel Zehnerpotenz.

Die Untersuchung der Stromspannungscharakteristik ergibt eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei höheren Feldstärken von teilweise schon 10^3 V/cm, da eine überproportionale Zunahme der Ladungsträger vorliegt. Schlechter leitende Substanzen gehorchen dabei dem Ohmschen Gesetz bis zu höheren Feldstärken als besser leitende Substanzen.

Die Untersuchung der differenziellen und integralen Thermo- spannung ergibt jeweils eine meist fast temperaturunabhängige Thermospannung, die ein positives Vorzeichen trägt.

Diese Arbeit zeigte, daß es heute möglich ist, auf Basis von einfachen Grundstoffen organische Halbleiter mit unterschiedlichen chemischen, physikalischen und elektrischen Eigenschaften herzustellen. Daher wird man in Zukunft gezielt für bestimmte Aufgaben geeignete Substanzen herstellen können.

8. Literaturverzeichnis

- 1) A. Pocchetino, Acad. Linei Rendiconti 15, 355 (1906).
- 2) J. Königsberger, K. Schilling, Ann. Phys. 32, 179 (1910).
- 3) A. Szent-Gyorgyi, Sci. 93, 609 (1941).
- 4) A. T. Vartanyan, Acta Physicochim. USSR 22, 201 (1947).
- 5) " Doklady Akad. SSSR 71, 641 (1950).
- 6) " Zhur. Tekh. Fiz. 32, 178 (1958).
- 7) H. Mette, H. Pick, Z. Phys. 134, 566 (1953).
- 8) D. D. Eley, Nature 162, 819 (1948).
- 9) " , G. D. Parfitt, Trans. Faraday Soc. 51, 1529 (1955)
- 10) " , H. Inokuchi, M. R. Willis, Discuss. Faraday Soc. 28, 54 (1959).
- 11) C. Hamann, Physica Status solidi 12, 483 (1965).
- 12) D. A. Seanor, Adv. Polymer Sci. 4, 317 (1965).
- 13) E. Rexer (Hrsg.): Organische Halbleiter, Akademie-Verl., Berlin, 1966 (Übers. von Toptschijew, Moskau 1963).
- 14) F. Gutmann u. L. E. Lyons: Organic Semiconductors, Wiley New York 1967.
- 15) G. Kossmehl u. G. Manecke, Chemie-Ing.-Techn. 39, 1041 (1967).
- 16) A. A. Dulov, Russian Chemical Reviews 35, 773 (1966).
- 17) R. Houwink u. A. J. Stavermann: Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Leipzig 1963, Band 1, Kap. 7.
- 18) G. Stetter, Kolloid-Z., 215, 112 (1967).
- 19) J. J. Brophy u. J. W. Buttrely: Organic Semiconductors, Macmillan, New York 1962.
- 20) Y. Okamoto u. W. Brenner: Organic Semiconductors, Reinhold, New York 1964.
- 21) W. A. Little, Phys. Rev. 134, 1416 (1964).
- 22) H. J. M. Bowen et al.: Interatomic Distances. London 1958.
- 23) H. Inoue, K. Noda, E. Imoto, Bull. chem. Soc. Jap. 37, 322 (1964).
- 24) H. A. Pohl, A. Rembaum, A. Henry, Am. Soc. 84, 2699 (1962).
- 25) W. Slough, A. R. Ubbelohde, J. chem. Soc. 1957, 982.
- 26) P. M. LaFlamme, Rev. Sci. Instr. 35, 1193 (1964).
- 27) F. Beck, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 558 (1964).
- 28) H. A. Pohl, E. H. Engelhardt, J. phys. Chem. 66, 2085 (1962).

- 29) H. A. Pohl, D. A. Opp, J. phys. Chem. 66, 2121 (1962).
- 30) G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3221 (1962).
- 31) D. Sartain, M. R. Truter, J. chem. Soc. [London] A, 1967, 1264.
- 32) J. F. Weiher, M. R. Melby u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 4329 (1964).
- 33) R. Williams, E. Billig, J. H. Waters, H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 88, 43 (1966).
- 34) J. D. Forrester, A. Zalkin u. D. H. Templeton, Inorg. chem. 3, 1500, 1507 (1964).
- 35) R. Eisenberg, J. A. Ibers, Inorg. chem. 4, 605 (1965).
- 36) R. E. Benson, US-Pat. 3,255,195 vom 7. 6. 1966.
- 37) J. P. Fackler, D. Coucouvanis, J. Amer. chem. Soc. 88, 3913 (1966).
- 38) B. G. Werden, E. Billig, H. B. Gray, Inorg. chem. 5, 78 (1966).
- 39) G. Bähr u. G. Schleitzer, Chem. Ber. 88, 1771 (1955).
90, 438 (1957).
- 40) J. Locke u. J. A. McCleverty, Inorg. Chem. 5, 1157 (1966).
- 41) E. Merck AG, French Pat. 1.337.440 (1962).
- 42) R. G. Poller, J. A. Spillmann, J. chem. Soc. [London], A 1966, 958.
- 43) I. S. Pinskaya et al., Vysokomol. Soedin. 7, 2063 (1965).
- 44) R. Williams, E. Billig, J. H. Waters u. H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 88, 43 (1966).
- 45) E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters u. H. B. Gray, Inorg. chem. 3, 663 (1964).
- 46) C. H. Langford, E. Billig, S. I. Shupack u. H. B. Gray, J. Amer. Soc. 86, 2958 (1964).
- 47) H. Baumann, H. R. Hensel, Fort. chem. Forschung 7, 643 (1967).
- 48) E. Söderböck, Acta chem. Scand. 17, 362 (1963).
- 49) W. R. Hatchard, J. org. Chemistry 29, 160 (1964).
- 50) G. Manecke u. D. Wöhrle, Makromolekulare Chem. 102, 1 (1967).
- 51) S. Matsumoto u. T. Tsukada, Bull. chem. Soc. Japan 38, 2023 (1965).
- 52) T. P. Vishnyakova, I. A. Golubeva, K. M. Panshkin, Vysokomol. Soedin. 7, 713 (1965).
8, 181 (1966).
- 53) E. I. Balabanov et al., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 134, 1123 (1960)
- 54) V. I. Parini, E. L. Frankevich u. M. V. Deichmeister, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim, 576 (1964).
- 55) W. Schmidt u. C. Hamann, Z. Elektrochem. 69, 391 (1965).
- 56) F. Beck, Ber. Bunsengesell. phys. chem. 68, 558 (1964).

- 57) G. N. Demidova et al., Elektrokimiya 1, 1145 (1965).
- 58) H. Inoue, S. Hayashi, T. Takiuchi, E. Imoto, J. chem. Soc. Japan. Ind. chem. Sect. 65, 1622 (1962).
- 59) V. L. Talroze u. L. A. Blyumenfeld, Vysokomol. Soed. 4, 1282 (1962).
- 60) D. D. Eley, J. Polymer Sci., Part C, 17, 73 (1966).
- 61) W. Warfield u. M. C. Petree, Makromolekulare Chem. 58, 139 (1962).
- 62) G. Stetter, Kolloid-Z, 215, 112 (1967).
- 63) R. Rosen u. H. A. Pohl, J. Polymer Sci., Part A, 4, 1135 (1966).
- 64) A. Ottenberg u. M. E. Browne, J. Polymer Sci., Part C, 17, 135 (1967).
- 65) F. Gutmann u. L. E. Lyons: Organic Semiconductors, New York, Wiley 1967, S. 717 ff.
- 66) H. Rosswurm, R. Haevecker, A. Doiwa, Z. anorg. allg. Chem. 350 (1967) 1.
- 67) F. Gutmann u. L. E. Lyons: Organic Semiconductors, New York, Wiley 1967, S. 738 ff.
- 68) W. Hanke, Z. chem. 6, 69 (1966).
- 69) Ye. L. Frankevich et al. Vysokomol. Soedin. 6, 1028 (1964).
- 70) H. Inoue, Y. Kida u. E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 184 (1967).
- 71) H. E. Simmons, US-Pat. 3,221,024; 1965.
- 72) W. Wolf, E. Degener, S. Petersen: Angew. Chem. 72, 963 (1960).
- 73) W. Draber, Chem. Ber. 100, 1559 (1967).
- 74) J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little, C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. 80, 2783 (1958).
- 75) L. G. Cherkashina et al., Vysokomol. Soedin. 7, 1264 (1965).
- 76) Migrdichian, The Chemistry of Organic Cyanogen Compounds, New York, Reinhold 1947 S. 349 ff.
- 77) E. M. Smolin u. L. Rapoport, s-Triazines and Derivates, New York, Interscience 1959.
- 78) B. S. Wildi u. J. E. Katon, J. Polymer Sci. A 2, 4709 (1964).
- 79) J. Polymer Sci. A 4, 1689 (1966).
- 80) J. E. Mahan u. S. D. Turk, US-Pat. 2, 598, 811 (1952).
- 81) V. P. Zubov et al., Vysokomol. Soedin. 8, 795 (1966).
- 82) J. A. Elvidge u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1952, 5000, 5008.
- 83) P. F. Clark, J. A. Elvidge u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1954, 2490.
- 84) J. A. Elvidge u. J. A. Golden, J. chem. Soc. [London] 1957, 700.
- 85) J. N. Esposito, L. E. Sutton u. M. E. Kenney, Inorg. Chem. 6, 1116 (1967).

- 86) V. F. Borodkin, Zhur. Obschei Khim. 30, 1547 (1960);
C. A. 55, 1648 e (1960).
- 87) V. F. Borodkin et al., Izv. Vysshikh Uchebn. Zavechnii,
khim. i Khim. Tekhnol. 6, 475 (1963);
C.A. 60, 1863 a (1964).
- 88) J. B. Campbell, US-Pat. 2,765,308 (1956).
- 89) D.I. Packham u. F. A. Rackley, Chem. et Ind. 1967, 1254,1566.
- 90) B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffmann
u. H. F. Mower, J. Amer. chem. Soc. 80, 2806 (1958).
- 91) G. N. Sausen, V. A. Engelhardt u. W. J. Middleton, J. Amer.
chem. Soc. 80, 2815 (1958).
- 92) J. A. Scruggs u. M. A. Robinson, Inorg. Chem. 6, 1007 (1965).
- 93) H. A. Pohl, J. Polymer Sci., Part C, 17, 13 (1967).
- 94) Y. Okamoto, J. physic. Chem. 70, 291 (1961).
- 95) I. Shirotani, H. Inokuchi, S. Minomura, Bull. chem. Soc. Japan
39, 386 (1966).
- 96) I. Storbeck, C. Starke, Ber. Bunsengesell. phys. chem. 69, 343
(1965).
- 97) H. Schmidt, C. Hamann, Ber. Bunsengesell. phys. chem. 69, 392
(1965).
- 98) E. C. Winslow, A. Laferriere, J. Polymer Sci. 60, 65 (1962).
- 99) J. Petit, L. Liebert, Compt. rend. 264 C, 1259 (1967).
- 100) J. Goubeau, E. L. Jahn, A. Kreuzberger u. C. Grundmann, J.
physic. Chem. 58, 1078 (1954).

L e b e n s l a u f

Am 18.8.1939 wurde ich, Dieter Wöhrle, in Berlin-Charlottenburg geboren.

1946 wurde ich in Lübeck eingeschult und besuchte dort auch ab 1950 die Oberschule zum Dom. 1959 schloß ich die Schulausbildung mit dem Abitur ab.

Im SS 1959 wurde ich an der Freien Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert. Im WS 1962 legte ich die Diplomvorprüfung ab. Nachdem ich im SS 1964 die Diplomhauptprüfung für Chemiker bestanden hatte, begann ich anschließend unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit "Synthese und Halbleitereigenschaften einiger organischer Cyan-Metall-Verbindungen", die ich im SS 1965 beendete. Im Oktober des gleichen Jahres begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation.

Meine Interessen während des Studiums galten neben der Chemie außerdem der Botanik und der Geologie.

